PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 7 — 1. April 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 9 am 14. April 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

R. Seeliger, Der Mechanismus der positiven Säule in einatomigen Gasen. I. S. 273.

Originalmitteilungen:

G. Stetter, Eine neue Methode zur Messung der Ionenbeweglichkeit. S. 294.

G. Scatchard und J. G. Kirkwood, Das Verhalten von Zwitterionen und von mehrwertigen Ionen mit weit entfernten Ladungen in Elektrolytlösungen. S. 297.

St. Meyer, Zur Wahl der Basis für die Atomgewichte. S. 301.

H. A. Stuart u. M. Weiß, Über eine optische Methode zur Bestimmung von Dampfdichten. S. 302.

B. Rossi, Nachweis einer Sekundärstrahlung der durchdringenden Korpuskularstrahlung. S. 304.

H. Müller und T. Kraefft, Doppler-Effekt an Piezoquarzen. S. 305.

B. Walter, Über den Unterschied in der Blitzgefahr der Eiche und der Buche. S. 306.

Besprechungen:

Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. 5., neubearbeitete Auflage. S. 308.

R. Berthold, Grundlagen der technischen Röntgendurchstrahlung. S. 308.

E. Lechers Lehrbuch der Physik für Mediziner, Biologen und Psychologen. VI. Aufl. S. 308.

A. Haas, Das Naturbild der neuen Physik. 3. Auflage. S. 308.

K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. S. 309.

Adreßbuch der Deutschen Gesellschaft für Mechanik und Optik. S. 309.

M. Herzberger, Strahlenoptik. S. 309.

W. Cauer, Siebschaltungen. S. 309.

Handwörterbuch der Naturwissenschaften. 2. Aufl. 1. Band. S. 309.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Systemnummer 58: Kobalt, Teil A, Lieferung 1. S. 310.

Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. Bd. I. S. 310.

W. Eitel, M. Pirani, K. Scheel, Glastechnische Tabellen. S. 310.

L. Bergmann, Versuche mit hochfrequenten ungedämpften elektrischen Schwingungen und kurzen elektrischen Wellen. S. 311.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Systemnummer 45: Germanium. S. 311.

M. Berek, Grundlagen der praktischen Optik. S. 311.

H. Galbrun, Propagation d'une onde sonore dans l'atmosphère et théorie des zones de silence. S. 311.

L. Hopf, Relativitätstheorie als verständliche Wissenschaft. S. 312.

G. Bruhat, Le soleil. S. 312.

B. A. Keen, The physical properties of the soil. S. 312.

Personalien. S. 312.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Der Mechanismus der positiven Säule in einatomigen Gasen. I.

Von R. Seeliger.

Einleitung. 1. Allgemeine Formulierung der Trägerbilanz. — 2. Spezielle Fälle. — 3. Elementare kinetische Theorie. — 4. Allgemeine kinetische Theorie. — 5. Erweiterung der Theorie. — 6. Die Maxwellverteilung. — 7. Experimentelle Methoden und Ergebnisse. Gradient, Elektronentemperaturen, Wiedervereinigung, Wandströme, Stöße zweiter Art. — 8. Literatur.

Einleitung.

Die ungeschichtete positive Säule in einem zylindrischen Entladungsrohr ist dank ihres verhältnismäßig einfachen Aufbaus — axialsymmetrische Homogenität und praktische Raumladungsfreiheit — geeignet, für die Theorie der selbständigen Entladungen und der Trägerbewegung in Gasen ein besonders geeignetes Studienobjekt abzugeben und hier den Versuch aussichtsreich erscheinen zu lassen, zurückzudringen bis auf die Elementarprozesse. In der von Schottky 1924 entwickelten, kürzlich von Townsend von neuem und merkwürdigerweise scheinbar ohne Kenntnis der Arbeiten Schottkys mitgeteilten und noch etwas weiter geführten Diffusionstheorie (1) haben diese Bestrebungen in einer Richtung hin die bisher konkreteste und nicht zuletzt wohl wegen ihrer mathematischen Eleganz allgemein benutzte Form angenommen. Das Verdienst dieser Arbeiten um die Klarstellung wesentlicher Dinge ist nicht zu unterschätzen. Aber bei kritischer Betrachtung auf Grund inzwischen erzielter anderweitiger theoretischer und experimenteller Ergebnisse erkennt man, daß auch hier noch viel bezüglich der endgültigen theoretischen Fassung zu tun ist. Eine zweite Gruppe von Untersuchungen hat zum Ausgangspunkt die Entdeckung Langmuirs (2), daß in der Säule die Elektronen Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Damit ist der Weg zu außerordentlich weitreichenden theoretischen Überlegungen der verschiedensten Art eröffnet. Die endgültige

Theorie muß nun zum Ziel haben, in einer Synthese diese beiden Erkenntnisse zu verwerten, zum Teil zusammen mit einer dritten Gruppe von Arbeiten. In dieser kann man die vielerlei Einzelergebnisse zusammenfassen, die namentlich in letzter Zeit erhalten worden sind bezüglich gewisser, in ihrer Bedeutung meist unterschätzter sekundärer Vorgänge; erwähnt seien etwa die Stöße zweiter Art und die Rolle, welche metastabil angeregte Atomzustände spielen.

Im folgenden ist nun der Versuch gemacht, durch eine kritische Betrachtung nicht so sehr bereits Erreichtes zu entwerten, als vielmehr definierte Hinweise für weitere Untersuchungen zu geben. Es soll hier zunächst die Trägerbilanz vom Standpunkt der Diffusionstheorie aus diskutiert werden, wobei der Begriff der Elektronentemperatur und die Maxwellverteilung der Elektronengeschwindigkeiten ganz von selbst im Mittelpunkt stehen werden. Natürlich wird es dabei nicht möglich sein und wäre auch nicht sinngemäß, die eingangs erwähnten drei Gruppen von Erkenntnissen nicht von vornherein zusammen zu verwerten. Leider fehlen, trotz der zahlreichen bereits vorliegenden Arbeiten, experimentelle Unterlagen zu einer Nachprüfung der theoretischen Überlegungen vielfach noch in fast erstaunlichem Umfang, so z. B. hinsichtlich einer der wichtigsten Größen, des Gradienten. Es ist deshalb notwendig, auch hierüber einiges zu sagen. Im nachfolgenden zweiten Teil wird es sich um die Diskussion der Energiebilanz handeln, wobei sich noch eine Reihe wichtiger Ergänzungen zu dem vorliegenden ersten Teil ergeben werden. Außerdem wird dann Gelegenheit sein, noch einige Bemerkungen über Temperaturmessungen und über die kontrahierte Säule unterzubringen. Daß alles folgende sich in bewußter Beschränkung auf einatomige Gase bezieht, bedarf aus bekannten Gründen wohl keiner besonderen Rechtfertigung [1]).

1. Allgemeine Formulierung der Trägerbilanz.

Wegen der axialen Homogenität der Säule sind neben der Trägererzeugung und Trägervernichtung im Gas nur die Trägerverschiebungen in radialer Richtung zu berücksichtigen. Es seien $q\,d\tau$ bzw. $s\,d\tau$ die im Volumelement in der Zeiteinheit gebildeten bzw. vernichteten Trägerzahlen und j_+, j_- die radialen Trägerstromstärken. Dann ist für eine Schicht von der Dicke 1 und dem Radius r im stationären Zustand

$$\int_0^r q\,r\,dr = \int_0^r s\,r\,dr + j_{+,-}\,r. \tag{1}$$

j_+ und j_- setzen sich zusammen aus je zwei Anteilen, von denen der eine durch die Wanderung im Konzentrationsgefälle, der andere durch die Wanderung in radialen elektrischen Feld bedingt ist. Man kann dafür schreiben

$$j_+ = j_{d+} + j_{e+} = -D_+ \cdot \frac{\partial n_+}{\partial r} + n_+ \cdot f_+$$

$$j_- = j_{d-} - j_{e-} = -D_- \cdot \frac{\partial n_-}{\partial r} - n_- f_-,$$

wo $n_{+,-}$ die Trägerdichten, $D_{+,-}$ die Diffusionskoeffizienten in der üblichen Bedeutung und $f_{+,-}$ die Fortschreitungsgeschwindigkeiten der Träger in radialer Richtung sind. Die beiden Gleichungen (1) enthalten die allgemeine Formulierung für die Trägerbilanz, wenn als Träger — wie dies zunächst stets vorausgesetzt sei — nur Elektronen und positive einwertige Ionen in Betracht kommen. In Edelgasen und Metalldämpfen ist dies wahrscheinlich wenigstens in erster Näherung der Fall, doch wird darauf später noch zurückzukommen sein. Wenn man dann die Gl. (1) mit f_- bzw. f_+ multipliziert und addiert, und wenn man ferner in erster Näherung $n_+ = n_- = n$ setzen darf, erhält man die Bilanzgleichung in der Form

$$\int_0^r (q - s)\,r\,dr + \left(\frac{f_- D_+ + f_+ D_-}{f_+ + f_-}\right) r \frac{dn}{dr} = \int_0^r (q - s)\,r\,dr + D \cdot r \cdot \frac{\partial n}{\partial r} = 0. \tag{2}$$

Implizite enthält der ganze Ansatz natürlich noch eine weitere Voraussetzung, die erfüllt sein muß, damit er überhaupt gilt. Es muß nämlich die mittlere freie Trägerweglänge im Verhältnis zum Rohrradius klein genug sein, so daß man überhaupt von einer regulären Diffusion sprechen und mit dem üblichen Diffusionsansatz operieren darf. Um die Gl. (2) zu weiteren Schlüssen verwerten zu können, muß man nun über die einzelnen Glieder irgendwelche speziellen Annahmen machen.

2. Spezielle Fälle.

a) Am einfachsten wird die Sachlage, wenn $s = 0$ und D eine Konstante ist. Man erhält dann aus Gl. 2 die folgende Differentialgleichung

$$D \cdot \left(\frac{d^2 n}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dn}{dr}\right) + q = 0.$$

1) Mit Molekülgasen hat sich vor allem R. Holm beschäftigt, von dem eine neue Arbeit über die Theorie des Gradienten in H_2 und N_2 demnächst in der Zeitschr. f. Phys. erscheinen wird. Herr Holm hatte mir freundlichst das Manuskript dieser Arbeit bereits zugänglich gemacht.

$s = 0$ bedeutet, daß keine Träger durch Wiedervereinigung im Gas verloren gehen (3), eine Annahme, die in Strenge natürlich nie, praktisch aber doch in einer Reihe von Fällen mit recht guter Annäherung zutrifft. Alle Träger wandern dann in einem neutralen Strom „ambipolar" zur Wand und neutralisieren sich dort. Die zweite Annahme $D = \text{const}$ hingegen bedarf noch einer eingehenderen Diskussion. q, die Zahl der in der Zeit- und Volumeinheit erzeugten Träger, ist allgemein eine Funktion von n_- und des aus den beiden Komponenten $E_a = G =$ Gradient in axialer sowie E_r in radialer Richtung zusammengesetzten Feldes. Wenn man annimmt, daß die Trägerbildung durch einfachen Elektronenstoß erfolgt, ist q proportional n_- $(= n)$; es sei also $q = \beta \cdot n$. Wiederum in erster Näherung kann man dann unter Vernachlässigung des Querfeldes β als Funktion von G allein ansetzen und erhält so den von Schottky benutzten Typ der Differentialgleichung

$$\frac{D}{\beta(G)} \cdot \left(\frac{d^2 n}{d r^2} + \frac{1}{r} \frac{d n}{d r} \right) + n = 0, \qquad (3)$$

deren Lösung

$$n = n_0 \cdot I_0 \left(r \cdot \sqrt{\frac{\beta(G)}{D}} \right)$$

ist. Die Randbedingung $n = 0$ für $r = R$ (Rohrwand) gibt hieraus unmittelbar die folgende Gleichung für den Gradienten

$$\beta(G) = D \left(\frac{2{,}4}{R} \right)^2, \qquad (4)$$

wo 2,4 die erste Wurzel der Besselschen Funktion I_0 ist.

Die Gasdichte ist implizite in β und in D enthalten, so daß der Gradient außer vom Rohrradius R also auch abhängig von jener sich ergeben kann. Prinzipiell steht aber nichts im Wege, bereits im Rahmen des einfachen Ansatzes 3 auch noch eine Abhängigkeit des Gradienten von der Entladungsstromstärke zu erhalten, wenn man β sich — etwa infolge einer stufenweisen Ionisation — implizite auch noch abhängig von der Stromstärke denkt. Wenn man die Gl. 4 wirklich lösen will, muß man natürlich für β einen konkreten Ansatz benutzen. Schottky hat als solchen eine Proportionalität von β mit G^2 angenommen, ausgehend von der Überlegung, daß ein von G selbst unabhängiger Bruchteil der Stromarbeit zur Ionisierung verwendet wird; mit diesem speziellen Ansatz gibt die Lösung der Gradientengleichung G proportional $1/R$.

b) Bedenklich an dieser einfachen Theorie ist vor allem der Ansatz $D = \text{const}$, d. h. unabhängig vom Feld, und zwar wird diese Unabhängigkeit von Schottky (und ebenso von Townsend) angenommen auf Grund des elementaren Beweglichkeitsansatzes $f_{+,-} = k_{+,-} E_r$. Wohl sicher dürfte schon die Diskussion einer zweiten Näherung auf unüberwindliche Schwierigkeiten stoßen und lediglich zu einer ersten Näherung der im folgenden skizzierten Art etwas Brauchbares zu sagen möglich sein. Die Schwierigkeiten liegen in zwei Richtungen: Erstens handelt es sich bei der radialen Trägerbewegung um die Superposition einer Diffusion und einer Fortschreitung im elektrischen Querfeld, die zwar getrennt voneinander behandelt werden dürfen (4), zu deren strengeren Diskussion man aber das Feld in der ganzen Säule, d. h. auch hinsichtlich seiner radialen Struktur, bereits vollständig kennen müßte. Man müßte also nicht nur den erst zu berechnenden Gradienten G, sondern auch die radiale Verteilung der Raumladung $e(n_+ - n_-) + 0$ kennen, womit alle Vorteile der bisherigen vereinfachten Ansätze verloren gehen. Ferner dürfte man in zweiter Näherung nicht mit den stationären Endwerten der Trägerfortschreitung rechnen sondern müßte die Anlaufvorgänge mit berücksichtigen, wodurch unüberwindliche Komplikationen entstehen.

Zur Vorbereitung für einen Ansatz ersten Näherungsgrades sei erinnert an folgende Ergebnisse der Theorie der Trägerwanderung in einem homogenen Feld $\mathfrak{E}$: Wenn man formal die „Beweglichkeit" μ einführt durch den Ansatz

$$f = \mu \cdot \mathfrak{E}$$

für die Fortschreitungsgeschwindigkeit f in der Feldrichtung, zeigt sich, daß dies μ im allgemeinen keine nur von der Trägerart und der Gasdichte abhängende Konstante ist, sondern auch von der Bahngeschwindigkeit v abhängt. An Stelle von v kann man natürlich auch die kinetische Energie E bzw. die Trägertemperatur T einführen mit Hilfe der Relationen

$$\frac{m}{2} v^2 = E = \frac{3}{2} k T.$$

Also nur wenn der Träger im Temperaturgleichgewicht mit dem Gas ist, ergibt sich — weil dann die Trägertemperatur $T_{+,-}$ gleich der Gastemperatur T_0 gesetzt werden kann —, daß die $\mu_{+,-}$-Konstante in dem genannten Sinn sind, während sie im allgemeinen von der Trägertemperatur abhängen. Eine Möglichkeit, den Ausdruck für den ambipolaren Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{f_+ D_- + f_- D_+}{f_+ + f_-} \qquad (5)$$

der weiteren Diskussion zugänglich zu machen, ergibt sich folgendermaßen. Die radialen Fortschreitungsgeschwindigkeiten lassen sich dar-

stellen als

$$f_{+,-} = \mu_{+,-} \cdot \mathfrak{E}_r. \tag{6a}$$

Die Diffusionskoeffizienten lassen sich, wie bekannte gaskinetische Überlegungen zeigen, in der Form schreiben (Relation von Townsend)

$$D_{+,-} = \frac{k}{e} \cdot \mu_{+,-} T_{+,-}, \tag{6b}$$

so daß man also erhält

$$D = \frac{k}{e}(T_- + T_+) \cdot \frac{\mu_- \mu_+}{\mu_- + \mu_+}. \tag{7}$$

Damit ist D dargestellt durch gewisse Konstante und durch die Trägertemperaturen T_+ und T_-, wobei die Funktionen $\mu_+(T_+)$ und $\mu_-(T_-)$ aus der Theorie der Trägerwanderung entnommen werden müssen.

Wenn man nun annehmen darf, daß die Trägertemperaturen in erster Näherung nur durch den Gradienten G bestimmt werden, daß also $T_+ = T_+(G)$ und $T_- = T_-(G)$ ist und wenn diese Funktionen bekannt sind, ist damit alles Gewünschte erreicht. Man sieht also, daß im allgemeinen in der Grundgleichung (4) für den Gradienten, die natürlich auch hier unverändert übernommen werden kann, D eine recht verwickelte Funktion von G sein wird.

Wenn man die Gradientengleichung (4) wirklich lösen will, muß man auch die Größe β, die ebenfalls vom G abhängt, in expliziter Form kennen. Schottky hat, wie bereits erwähnt wurde, einen sehr einfachen phänomenologischen Ansatz versucht, der Proportionalität von β mit G^2 ergibt. Der Grad der damit erreichten Näherung läßt sich aber gar nicht abschätzen, so daß man auf eine gründlichere Diskussion der Sachlage zurückgreifen muß. Man erkennt sogleich, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit theoretisch noch nicht zu erfassen ist, daß man dabei ohne Zuhilfenahme empirischer Daten nicht auskommt.

Eine Möglichkeit bietet nach Townsend die Mitbenutzung des Stoßkoeffizienten α der Townsendschen Entladungstheorie, und zwar ist in der hier benutzten Bezeichnungsweise und allgemeiner als in der Arbeit von Townsend der Zusammenhang zwischen β und α gegeben durch $\beta = \alpha \mu_- \cdot G$. Es ist dabei α als Funktion von G/p zu entnehmen aus den einschlägigen Messungen oder analytisch darzustellen durch eine der bekannten Formeln mit ebenfalls empirisch bestimmten Konstanten.

Eine zweite Möglichkeit gibt sich nach Killian (5), wenn man davon ausgeht, daß die Bahngeschwindigkeiten nach Maxwell verteilt sind und zwar wird man diese Verteilung, gekennzeichnet durch die Elektronentemperatur T_-, als bereits fertig ausgebildet und gegeben zu betrachten haben. Unter n Elektronen ist also die Zahl der Elektronen, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, gegeben durch

$$4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T_-}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m v^2}{2 k T_-}} dv.$$

Für die Ionisierungswahrscheinlichkeit $P(V)$ kann man nun bis hinauf zu etwa der dreifachen Ionisierungsspannung den empirischen Ansatz $P = \gamma (V - V_i)$ machen, den Compton und van Voorhis experimentell gut bestätigt gefunden haben (6). Da aber erfahrungsgemäß die Temperatur der Elektronen stets erheblich unter der Ionisierungsspannung liegt, begeht man nach einer Abschätzung von Killian nur einen kleinen Fehler, wenn man diesen Ansatz ausdehnt auf alle Energien zwischen V_i und ∞. Dies ist ohne weiteres verständlich, bedenklicher ist aber, daß in dem Bereich von V_i bis etwa $3\,V_i$ die Elektronenenergien auch wirklich nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sein müssen und hierüber aus Messungen nach der Langmuirschen Sondentheorie mit genügender Genauigkeit kaum etwas ausgesagt werden kann und es sogar nahe liegt anzunehmen, daß gerade in diesem Bereich mittlerer Elektronenenergien die Elektronenzahlen ein Defizit gegen die nach Maxwells Gesetz zu erwartenden zeigen. Unangenehm ist ferner, daß eine Ungenauigkeit in dem Wert von γ in voller Größe in den berechneten Wert von β eingeht, so daß die Endformel immerhin mit etwas Skepsis zu betrachten sein dürfte. Compton und van Voorhis haben, bereits im Hinblick auf die Zwecke der Gasentladungsphysik, unter P unmittelbar die Zahl von Ionisationen auf der Wegeinheit verstanden; sie geben für einen Druck von 0,01 mm Hg bei 28° C die folgenden Zahlen für γ (die aber wahrscheinlich alle um etwa 25 Proz. zu klein sind):

He	*Ne*	*Ar*	*Hg*
0,00039	0,00037	0,00365	0,00753

Es ist der Weg eines Elektrons, dessen Bahngeschwindigkeit v ist, in der Zeiteinheit v cm; schreibt man das Verteilungsgesetz um auf Voltenergien und multipliziert mit v und mit $P(V)$, so erhält man für die Zahl der Ionisationen, die von den unter n Elektronen enthaltenen V-Elektronen in einer Sekunde herrühren

$$8\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T_-}\right)^{3/2} \frac{e^2}{m^2} \cdot P(V) \cdot V \cdot e^{-\frac{V}{T_-}} dV.$$

Wenn man nun die lineare Näherung für $P(V)$ benutzt und über alle Energien von V_i bis ∞ integriert, erhält man für die von n Elektronen in einer Sekunde bewirkten Ionisationen

den Ausdruck

$$q_n = \gamma \left(\frac{8\,kT_-}{\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{eV_i}{kT_-}} \left(V_i + \frac{2\,kT_-}{e}\right).$$

Versteht man jetzt unter n die Zahl der Elektronen in der Volumeinheit, so schieben sich diese n Elektronen in einer Sekunde im Mittel um die Strecke $\mu_- \cdot G$ in Richtung des Feldes vorwärts, so daß also das q_n die Zahl der Ionisationen ist, die in einer Sekunde in $\mu_- G\,\mathrm{cm}^3$ durch n Elektronen bewirkt werden. Da durch eine raumfeste Volumeinheit aber andererseits $\mu_- G \cdot n$ Elektronen strömen, ist das gesuchte β d. h. die Zahl der Ionisationen in der Volum- und Zeiteinheit pro ein Elektron

$$\beta = \gamma \cdot \left(\frac{\gamma kT_-}{\pi m}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{eV_i}{kT_-}} \left(V_i + \frac{2\,kT_-}{e}\right). \quad (8)$$

Die Gl. 4, 7 und 8 erlauben, den Gradienten zu berechnen, wenn die Trägertemperaturen bekannt sind als Funktionen von G. Sie geben also eigentlich noch keine Lösung des gestellten Problems, aber sie können doch schon von Nutzen sein dadurch, daß sie prinzipiell eine Nachprüfung der ganzen Theorie ermöglichen. Wenn man nämlich empirisch durch Messungen mit Langmuirsonden T_+ und T_- in Abhängigkeit vom Gradienten kennt, könnte man z. B. an Hand dieser Formeln G berechnen und mit dem direkt gemessenen Wert vergleichen.

3. Elementare kinetische Theorie.

Wenn sich so die Trägertemperaturen als die fundamentalen, für die Eigenschaften der Säule letzten Endes kennzeichnenden Größen erweisen, ist dies zwar von grundsätzlicher Bedeutung, es ist aber für die praktische Auswertung der Diffusionstheorie der Säule zunächst ziemlich wertlos. Über die in den genannten Formeln 4, 7, 8 zusammengefaßten Ergebnisse hinauszukommen, ist nämlich nur möglich, wenn die Verhältnisse so liegen, daß die Trägertemperaturen bestimmt werden allein durch die Energieverluste bei den elastischen Zusammenstößen zwischen den Trägern und den normalen Gasteilchen, d. h. infolge der nach den Gesetzen des elastischen Stoßes erfolgenden Impulsübertragung. Ob diese Bedingung erfüllt ist, kann man nur a posteriori empirisch prüfen durch einen Vergleich der direkt gemessenen und der nach den nun zu besprechenden Formeln berechneten Trägertemperaturen.

Wohl die besten derartigen Formeln hat bisher Compton entwickelt (7)

$$\frac{3}{2}\frac{k}{e} T_- = \frac{\Theta}{2} + \left\{\frac{\Theta^2}{4} + \frac{\lambda_-^2 M}{5{,}32 \cdot m} G^2\right\}^{1/2} \quad (9a)$$

$$\frac{3}{2}\frac{k}{e} T_+ = \frac{\Theta}{2} + \left\{\frac{\Theta^2}{4} + \frac{\lambda_+^2}{1{,}33} G^2\right\}^{1/2}.$$

Mit diesen Ausdrücken für T_+ bzw. T_- erhält man für die stationären Endwerte der Beweglichkeiten:

$$\mu_- = \frac{0{,}921\, e\,\lambda_-}{(2\,e\,m)^{1/2}} \left\{\frac{\Theta}{2} + \left(\frac{\Theta^2}{4} + \frac{\lambda_-^2 M}{5{,}32 \cdot m} G^2\right)^{1/2}\right\}^{-1/2}$$

$$\mu_+ = \frac{0{,}921 \cdot e\,\lambda_+}{(2\,e\,M)^{1/2}} \left\{\frac{\Theta}{2} + \left(\frac{\Theta^2}{4} + \frac{\lambda_+^2}{1{,}33} G^2\right)^{1/2}\right\}^{-1/2} \quad (9b)$$

$$\cdot \left\{1 + \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{\lambda_+^2}{1{,}33\,\Theta^2} G^2\right)^{1/2}\right]^{-1}\right\}^{1/2}.$$

worin $e\Theta$ die mittlere kinetische Energie und M die Masse eines Gasteilchens, m die Masse eines Trägers ist, wozu formal nur zu bemerken ist, daß der Zahlenfaktor 0,921 noch etwas verbessert werden könnte durch eine andere sinngemäßere Art der im Verlauf der Rechnung notwendigen Mittelwertsbildung.

Man muß sich sogleich klar darüber sein, daß in diesen Formeln eine Reihe von Voraussetzungen steckt, die es fraglich machen, wie weit sie in Wirklichkeit quantitativ überhaupt zu brauchen sind: Es ist λ_- als Konstante, d. h. als unabhängig von der Geschwindigkeit angesetzt, also der Ramsauereffekt unberücksichtigt bzw. mit einem mittleren Wirkungsquerschnitt gerechnet. Ferner ist die Verteilung der Geschwindigkeiten nach dem Stoß nach den Gesetzen des elastischen Kugelstoßes in Rechnung gesetzt, also die neuerdings von Ramsauer und Kollath gefundene Verteilung noch ignoriert. Beide Verfeinerungen ließen sich ohne grundsätzliche Schwierigkeiten anbringen, würden aber den Charakter der Formeln nicht wesentlich ändern. Schwieriger ist zu beurteilen, wie weit die Kinetik der Ionen mit allen ihren Komplikationen (Umladung usw.) einigermaßen durch die einfachen elastischen Stoßgesetze wiedergegeben werden kann, worüber später noch einiges zu sagen sein wird. Neben diesen Bedenken sind es aber noch andere, in der nächsten Nummer genannte Gründe prinzipieller Art, die grundsätzlich zu einer Ablehnung der elementaren kinetischen Theorie zwingen. Es soll deshalb die Durchführung dieser Theorie nur ganz kurz behandelt werden und nur soweit, daß man die Punkte erkennen kann, an denen eine vervollkommnete Theorie einzusetzen hat.

Die Verwertung der Formeln 9 in dem Ausdruck 7 für den Diffusionskoeffizienten in voller Allgemeinheit ist wenig verlockend und würde auch nicht zu hier brauchbaren Ergebnissen führen; aber für spezielle Fälle lassen sich die Formeln wesentlich vereinfachen und sind dann zu einer Diskussion ganz gut geeignet. Als solche Spezialfälle kommen in Betracht, daß

die G enthaltenden Glieder sehr groß oder sehr klein gegen Θ sind. Im letzteren Fall wird T_- konstant (unabhängig von $\lambda_- G$), im ersteren proportional mit $\lambda_- G$. Ferner ist im Rahmen dieser Theorie wegen der Faktoren $1/M$ bzw. $1/m$ stets $T_- \gg T_+$ und $\mu_- \gg \mu_+$, so daß man den ambipolaren Diffusionskoeffizienten mit guter Näherung, in der Form schreiben kann

$$D = \left(\frac{k}{e}\right) \cdot T_- \cdot \mu_+ . \qquad (10)$$

Die physikalische Bedeutung der erwähnten Näherungen $\lambda G \gtrless \Theta$ erkennt man, wenn man für Θ den Zahlenwert von einigen hundertstel Volt einsetzt (bei 15° C ist die Volttemperatur der Gasatome 0,037 Volt, bei Berücksichtigung der Erhöhung der Gastemperatur durch die Entladung wird man etwa 0,05 Volt anzusetzen haben). Führt man wie üblich statt λG die Größe G/p Volt/cm mm Hg ein durch die Relationen

	He	*Ne*	*Ar*	
$\lambda_- G =$	0,12	0,08	0,04	$\times (G/p)$,
$\lambda_+ G =$	0,022	0,014	0,008	

so sieht man, daß $\mu_+ = \text{const}$ würde erst von sehr kleinen Werten von G/p an abwärts und daß dies — wegen des Fehlens des Faktors M/m in den λG Gliedern — noch verschärft gilt für die Forderung $T_- = \text{const}$. Umgekehrt wird schon aufwärts von verhältnismäßig kleinen G/p an T_- direkt proportional G/p, während μ_+ erst von recht großen G/p Werten an aufwärts dann umgekehrt proportional $\sqrt{G/p}$ gesetzt werden könnte. Im übrigen eignet sich zur

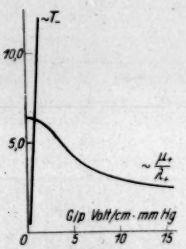


Fig. 1.

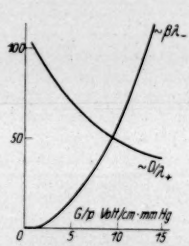


Fig. 2.

numerischen Illustration von den drei Edelgasen am besten Neon, weil hier der Ramsauereffekt verhältnismäßig am wenigsten ausgeprägt ist. Das Ergebnis der Rechnungen, für die mit hier genügender Genauigkeit $\Theta = 0{,}05$ Volt und $\lambda_{p=1} = 0{,}1$ cm angenommen wurde, ist in den Figuren 1 und 2 gezeichnet. Man erkennt, daß D im ganzen praktisch in Betracht kommenden G/p Intervall durchaus nicht konstant ist. Erst für recht große Drucke würde man mit konstantem d. h. von G unabhängigem D rechnen können; hier aber ist die Säule aus später noch zu besprechenden Gründen radial bereits so inhomogen, daß also $D = \text{const}$ physikalisch überhaupt nie erfüllt ist.

Man kann nun ganz ebenso die Ionisation β diskutieren. Führt man die Volttemperatur T_v der Elektronen ein durch $T_v = \frac{3}{2}\frac{k}{e} \cdot T_-$, so erhält man aus Gl. 8:

$$\beta = \gamma \left(\frac{16\,e}{3\pi m}\right)^{1/2} \cdot T_v^{1/2} \cdot e^{-\frac{3V_i}{2T_v}} \cdot \left(V_i + \frac{4}{3}T_v\right) \cdot \frac{1}{\lambda_-} \cdot (11)$$

Eine wesentliche Vereinfachung wäre an dieser Formel nur anzubringen, wenn $T_v \gg V_i$ oder $T_v \ll V_i$ wäre.

Kombiniert man nun noch die Kurven der Fig. 1—2 und bildet die in der Gradientengleichung (4) auftretende Größe β/D, so erhält man die in Fig. 3 gezeichnete Kurve (zum

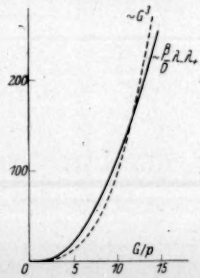


Fig. 3.

Vergleich ist die Kurve $\sim G^2$ mit eingezeichnet). Wie zu erwarten war, gibt also die strengere Fassung der Theorie einen komplizierteren Verlauf von β/D als den von Schottky angenommenen, wo β/D proportional mit G^2 sein sollte. Dementsprechend würde man aus der Lösung der Gradientengleichung natürlich auch nicht mehr $G \sim 1/R$ erhalten, sondern einen ebenfalls komplizierteren Zusammenhang und zwar in dem Sinn, daß G mit abnehmendem R wesentlich stärker zunimmt wie umgekehrt proportional $1/R$. Da ferner $\beta/D\,\lambda_-\,\lambda_+$ mit G/p stärker wächst als $(G/p)^2$, müßte nach dieser Theorie der Gradient mit zunehmendem Druck jedenfalls zunehmen.

Zum Schluß sei noch kurz darauf hingewiesen, wie man im Rahmen der elastischen Stoßtheorie die üblichen Ähnlichkeitsbetrachtungen anstellen kann. Da es dabei nur auf die Abhängigkeiten von den Weglängen λ_+ und

diem Gradienten G ankommt, kann man die Formeln dieser Theorie nun allgemein schreiben

$$\mu_+ \sim \lambda f(\lambda G) \qquad D \sim \lambda F(\lambda G) \quad \beta \sim \frac{1}{\lambda}\Phi(\lambda G)$$
$$T \sim \varphi(\lambda G)$$

und erhält dann die Bestimmungsgleichung für den Gradienten in der Form

$$\lambda G = \psi(\lambda/R),$$

die bereits alles Wünschenswerte enthält. Es würde also die Stoßtheorie zu der Folgerung führen, daß der Weglängengradient nur von λ/R abhängt. Im allgemeineren durch die Gleichung 12a—b gekennzeichneten Fall tritt einfach an Stelle von λG eine Funktion der Trägertemperaturen und es wäre also zu erwarten daß diese nur von λ/R abhängen. Wenn ihrerseits die Trägertemperaturen nur von (λG) abhängen, bleibt das einfache Ähnlichkeitsgesetz erhalten.

4. Allgemeine kinetische Theorie.

Wie bereits angedeutet, ist nun leider die ganze elementare Theorie mangelhaft und zwar hinsichtlich eines sehr wesentlichen Punktes. Sie liefert nämlich die Trägertemperaturen nur für sehr kleine Werte von G/p richtig und würde deshalb den Gradienten nur für große Drucke richtig zu berechnen erlauben, bei denen wegen der thermischen radialen Inhomogenität der Säule an sich die ganzen Ansätze nicht mehr brauchbar sind.

Wie schon Townsend erkannt hatte, darf man nur bei kleinen Werten von G/p annehmen, daß die elastischen Energieverluste der Elektronen maßgebend für die Elektronentemperatur sind. Grundsätzlich natürlich stets, praktisch aber auch schon von etwa $G/p \geq 1$ an aufwärts spielen die unelastischen Stöße, die Quantensprünge auslösen, eine wesentliche Rolle und bewirken, daß die nach Gl. 9a berechneten T_- zu groß sind. Wie später noch im einzelnen auszuführen sein wird, kann man aber z. Z. den Energieaustausch der im Felde bewegten Elektronen mit der Umgebung überhaupt noch nicht allgemein theoretisch erfassen und es bleibt deshalb nichts anderes übrig, als zu den allgemeinen Ansätzen zurückzukehren und in diesen die Elektronentemperatur als Parameter stehen zu lassen.

Hinsichtlich der Ionentemperatur liegen die Dinge noch ungünstiger, weil hier direkte Messungen fehlen. Man könnte daran denken, die elastische Stoßtheorie wegen der sicher nur sehr kleinen Ausbeute an Quantenstößen zu benutzen, kommt aber dabei in augenscheinliche Widersprüche mit den Messungen der Ionenbeweglichkeit[1]). Die Komplikationen in der Kinetik der positiven Ionen und die Unsicherheit aller bisher vorliegenden Messungen sind bekannt, aber alles in allem wird man der Wirklichkeit wohl am nächsten kommen durch die Annahme, daß die Ionen bis hinauf zu recht hohen Werten von G/p im thermischen Gleichgewicht mit dem Gas sind, nämlich bis hinauf zu etwa $G/p = 10$. Wie genau dies gilt, mag noch dahingestellt bleiben, sicher scheint jedoch zu sein, daß man eine Abnahme der Beweglichkeit mit zunehmendem G/p, wie sie die elastische Stoßtheorie verlangt, experimentell nicht hat finden können, sondern entweder eine Konstanz oder vielleicht sogar eine kleine Zunahme. Ob man übrigens dies Versagen der elementaren Theorie zurückführen kann auf die Umladung der Ionen, die nach den Ergebnissen von Kallmann und Rosen mit recht großem Wirkungsquerschnitt zu erfolgen scheinen, scheint recht zweifelhaft zu sein.

Alle diese Bedenken zwingen dazu, die Theorie der Säule aufzubauen auf die allgemeinen Gleichungen

Randwertlösung der Diffusionsgleichung:

$$\frac{\beta}{D} = \left(\frac{2{,}4}{R}\right)^2 \tag{12a}$$

Ansatz für den ambipolaren Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{k}{e}(T_- + T_+)\frac{\mu_-\mu_+}{\mu_- + \mu_+}, \tag{12b}$$

wobei die Trägerbeweglichkeiten zunächst ebenfalls ganz allgemein, etwa nach den Formeln

$$\mu_- = \frac{0{,}921 \cdot e\,\lambda_-}{\sqrt{3\,k\,m}\,\sqrt{T_-}}; \tag{12c}$$

$$\mu_+ = \frac{0{,}921 \cdot e \cdot \lambda_+}{\sqrt{3kM}\cdot\sqrt{T_+}}\left(1 + \frac{T_{\text{gas}}}{T_+}\right)^{1/2} \tag{12d}$$

als Funktionen der Trägertemperaturen aufzufassen sind. Aber auch die Gültigkeit dieses Gleichungssystems wird man beschränken müssen auf einen gewissen mittleren Druckbereich, in dem einerseits die Stoßzahlen noch groß genug sind, um die Anwendung statistischer Methoden überhaupt zu erlauben und andererseits die radiale thermische Inhomogenität (Kontraktion) der Säule noch nicht allzustörend wirkt. Wieweit dies quantitativ möglich ist und ob die beiden Bereiche sich nicht überlappen, kann hier noch nicht diskutiert werden; eine Berücksichtigung der Kontraktion der Säule ist, wenn nötig, jedenfalls möglich und würde nur mathematische Schwierigkeiten mit sich bringen.

1) Vgl. M. J. Druyvesteyn, Zeitschr. f. Phys. **73**, 33, 1931 (mit Literaturnachweisen).

Eine Vereinfachung der obigen Gleichungen ist zunächst insofern möglich, als man $T_+ \ll T_-$ und wahrscheinlich auch $\mu_+ \ll \mu_-$ annehmen darf; dies ist wohl sicher erlaubt. Der Ansatz 12b für den ambipolaren Diffusionskoeffizienten vereinfacht sich dadurch wieder zu

$$D = \frac{k}{e} \cdot \mu_+ \cdot T_- . \qquad (12e)$$

Für die weitere Diskussion ist es praktisch, $T = \xi V_i$ (V_i = Ionisierungsspannung) und $\mu_+ = M/p$ zu setzen, wodurch man erhält

$$D = \left(\frac{k}{e} \cdot V_i\right) \cdot \xi \cdot M \cdot \frac{1}{p} . \qquad (12f)$$

Man muß nun noch die Ionisation explizite durch elementare Größen ausdrücken und kann dazu einen der S. 276 erwähnten Wege benutzen, also z. B. β in der durch Gl. (11) S. 276 gegebenen Form darstellen. Sammelt man dann endlich noch alle konstante Faktoren in einem Faktor A, so erhält man die Gradientengleichung in der Gestalt

$$F(\xi) = A \cdot \frac{M}{p^2 \cdot R^2}, \qquad (13)$$

die so aufzufassen ist, daß ξ eine vorläufig nur auf empirischem Weg zu ermittelnde Funktion von G/p ist. M ist dabei im allgemeinen eine ebenfalls nur empirisch angebbare Funktion von T_+ bzw. im Sinn der elastischen Stoßtheorie eine theoretisch bekannte Funktion von G/p oder endlich nach dem über die Ionenkinetik Gesagten eine Größe, die bis zu recht großen Werten von G/p konstant, d. h. unabhängig von G und p ist. Am wahrscheinlichsten dürfte, wie bereits erwähnt, dies letztere sein. Es ist jedoch in Fig. 4 für Neon in Anbetracht der Unsicherheit, die insbesondere hinsichtlich der Größe von M besteht, nur die Funktion $F(\xi)$ eingetragen; denn eine quantitative Nachprüfung der Gl. 13 ist mit genügender Zuverlässigkeit doch noch nicht möglich.

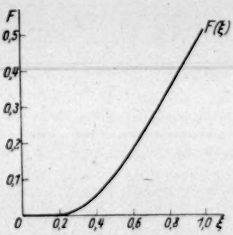


Fig. 4.

Es läßt sich aber aus dieser Theorie schon jetzt eine Folgerung ziehen, die von grundsätzlicher Bedeutung ist. In demselben Rohr $R = \text{const}$ steigt, wie dies schon lange bekannt ist, mit abnehmendem p die Elektronentemperatur an. Da nun nach den noch zu besprechenden experimentellen Befunden (S. 289) T_- mit wachsendem G/p einem Sättigungswert zustrebt d. h. für große G/p sich nur noch sehr langsam mit G/p ändert, entspricht dort einem kleinen Zuwachs von T_- (bzw. ξ) ein großer von G/p. Wenn p nur wenig kleiner wird, wächst demnach im Gebiet großer G/p — die für kleine Drucke sich einstellen — G/p stark an und es besteht also durchaus die Möglichkeit, daß G mit abnehmendem Druck zunimmt. Die Bedingung dafür kann man aus der Gradientengleichung 13 durch Differentiation leicht in der Form finden

$$\frac{\partial G}{\partial p} = G/p - \frac{2AM}{R^2 p^2} \cdot \frac{1}{\frac{\partial F}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial (G/p)} - \frac{A}{R^2 p^2} \cdot \frac{\partial M}{\partial (G/p)}} < 0,$$

woraus allerdings hervorgeht, daß die Verhältnisse nicht ganz einfach liegen. Zur Diskussion sei nur erwähnt, daß der Bedingung z. B. genügt ist, wenn

$$\frac{\partial M}{\partial (G/p)} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \xi}{\partial (G/p)}$$

genügend klein ist. Es ist bemerkenswert, daß die Messungen (vgl. S. 288) in der Tat bei kleinen Drucken keine monotone Abnahme des Gradienten mit abnehmendem Druck ergeben haben, ein Befund der sicher überraschend und zu dessen Deutung eine Möglichkeit zu geben vielleicht als ein Erfolg dieser Theorie zu buchen ist.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß sowohl die elementare wie die allgemeine kinetische Theorie, und zwar bereits bei der Einführung der Trägertemperaturen in den Ausdruck für den ambipolaren Diffusionskoeffizienten, einem grundsätzlichen Bedenken ausgesetzt sein könnte. Es ist nämlich dabei stillschweigend angenommen, daß man mit genügender Näherung mit den stationären Endwerten der Bahngeschwindigkeit rechnen und den vorausgehenden Anlaufvorgang vernachlässigen darf. Dieser Anlaufvorgang spielt sich z. B. nach den Vorstellungen der elementaren Theorie so ab, daß die Elektronen — auf die wir die folgende Betrachtung beschränken können — praktisch mit der Geschwindigkeit null von ihren Entstehungsorten starten, auf jedem freien Wegstück aus dem Feld Energie entnehmen und so ihre Bahngeschwindigkeit steigern und zwar so lange, bis der Energieverlust bei einem elastischen Stoß eben so groß geworden ist wie der Energiegewinn auf der letzten freien Weglänge vor diesem Stoß. Man kann leicht ausrechnen,

wie dieser Anlaufvorgang verläuft und wie lange es räumlich bzw. zeitlich dauert, bis der stationäre Endzustand erreicht ist. Die Fig. 5 und 6

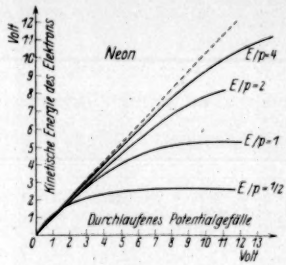


Fig. 5.

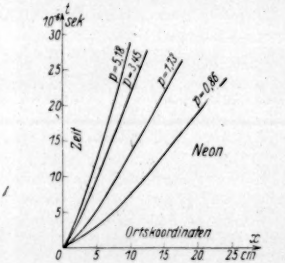


Fig. 6.

zeigen die Ergebnisse für Neon und zwar Fig. 5 das allmähliche Anwachsen der Bahnenergie (Volt) zum Endwert für verschiedene Werte von E/p = Feld/Druck (Volt/cm mm Hg) und Fig. 6 die Zeit, die das Elektron zum Durchlaufen einer bestimmten Strecke x braucht in einem Feld von 1 Volt/cm (p mm Hg); sie sind berechnet*) nach den Formeln

$$\frac{m}{2}v^2 = \frac{e^{2\sqrt{6k}\cdot\frac{V}{e\lambda}} - 1}{e^{2\sqrt{6k}\cdot\frac{V}{e\lambda}} + 1}; \quad k = 2\cdot\frac{\text{Elektronenmasse } m}{\text{Atommasse } M}$$

$$t = \frac{\sqrt{\frac{2m}{e\cdot(\mathfrak{F}\cdot\lambda}}}{\sqrt[4]{6k}} \int_0^x \sqrt{\frac{e^{2\sqrt{6k}\frac{x}{\lambda}} - 1}{e^{2\sqrt{6k}\cdot\frac{x}{\lambda}} + 1}}\, dx.$$

Für Neon sind diese Formeln ohne weiteres und mit hier genügender Näherung anwendbar, weil der Wirkungsquerschnitt nur wenig von der Bahngeschwindigkeit abhängt. Für andere Gase, z. B. für Argon, muß man die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Geschwindigkeit berücksichtigen. Die entsprechenden Formeln werden dann natürlich komplizierter und die Rechnungen mühsamer, prinzipiell ändert sich aber hierdurch auch quantitativ an den Ergebnissen nur wenig.

Die beiden Figuren zeigen, daß es räumlich und zeitlich erstaunlich lange dauert, bis sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Auch Stöße zweiter Art mit den metastabilen Atomen dürften daran nach den Konzentrationsmessungen von Ladenburg wenig ändern. Trotzdem wird man die Gültigkeit der vorhergehenden Überlegungen nicht pessimistisch beurteilen müssen. Es ist nämlich nach den später (S. 284) noch zu besprechenden Befunden von Langmuir wohl als sicher anzunehmen, daß ein allerdings im einzelnen noch unbekannter und durch einfache kinetische Stoßbetrachtungen nicht faßbarer Mechanismus tätig ist, der außerordentlich rasch und intensiv die Maxwellverteilung und den stationären Bewegungszustand der Elektronen in einer Entladung herstellt.

5. Erweiterung der Theorie.

Die bisher benutzten einfachen Ansätze enthielten die beiden Annahmen als die wesentlichsten, daß keine Trägervernichtung im Gas durch Wiedervereinigung stattfindet und daß die Trägerbildung nur durch einfachen Elektronenstoß erfolgt. Als eine dritte Annahme ist die Grenzbedingung $n = 0$ an der Rohrwand zu nennen. Die Vorgänge an der inneren Rohrwand sind zwar sicher wesentlich komplizierter, als in dieser einfachen Grenzbedingung zum Ausdruck kommt, es wird aber erst im zweiten Teil dieses Berichtes die gegebene Gelegenheit sein, darauf einzugehen. Erst dort soll auch auf die thermische Inhomogenität der Säule eingegangen werden (Kontraktion der Säule), die eine Dichtezunahme des Füllgases nach der Wand hin bedingt, wie dies gelegentlich im vorhergehenden schon erwähnt wurde; formal äußert sich dies in einer Abhängigkeit der Trägerweglängen und damit der Größen D und β von r. Im folgenden sollen vorläufig nur die beiden erstgenannten Annahmen diskutiert werden.

a) Wenn eine Wiedervereinigung im Gas stattfindet, die durch $s = \alpha n_+ \cdot n_-$ oder unter der Annahme von Raumladungsfreiheit einfacher durch $s = \alpha n^2$ gegeben ist, erhält man die Differentialgleichung der Trägerbilanz in der Form

$$D\left(\frac{d^2n}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dn}{dr}\right) + q - \alpha\cdot n^2 = 0,$$

*) Von Hr. Sommermeyer, dem auch hier dafür gedankt sei.

oder wenn man wieder die Ionisation q proportional der Elektronendichte setzt, in der Form

$$\frac{D}{\beta}\left(\frac{d^2n}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dn}{dr}\right)+n-\frac{\alpha}{\beta}n^2=0, \qquad (14)$$

die ganz analog der Gl. 3 ist und sich von dieser nur durch das Hinzukommen des quadratischen Rekombinationsgliedes unterscheidet. Die Gleichung ist dann also nicht mehr linear und eine strenge Behandlung ist sehr kompliziert. Im übrigen aber ist die mathematische Problemstellung prinzipiell dieselbe wie früher und so als ein typisches Randwertproblem zu formulieren: Gesucht ist eine Lösung der Gl. 14, die für $r=0$ endlich ist und für $r=R$ verschwindet, bzw. die Koeffizienten D/β und α/β sind so zu bestimmen, daß diese Randbedingungen erfüllt sind. Da beide Koeffizienten vom Gradienten G abhängen, ist die Sachlage allerdings mathematisch auch insofern komplizierter wie früher — wo nur der Koeffizient D/β den Gradienten implizite enthielt — als die Lösung nun zu einer Relation zwischen den beiden Koeffizienten D/β und α/β führt, die dann als die bestimmende Gleichung für G zu dienen hat. Außerdem wird nun im allgemeinen diese bestimmende Gleichung auch noch die Elektronendichte n_0 in der Achse enthalten, so daß der Gradient nun abhängig wird nicht nur von der Rohrweite R und der in β und D enthaltenen Konstanten des Gases, sondern automatisch auch noch von der Elektronendichte, d. h. von der Stromstärke.

Aus den einleitend genannten Gründen scheint es nicht lohnend zu sein, die durch das Hinzukommen eines Rekombinationsgliedes für den Fall der Zylindersäule entstehenden mathematischen Schwierigkeiten in den Kauf zu nehmen und die Gl. 14 zu diskutieren. Man kann auch an einem einfacheren Beispiel, nämlich an dem Modell der „linearen" Säule, das physikalisch wesentliche bereits erkennen[1]). Es sei das Entladungsgefäß nicht kreiszylindrisch, sondern werde begrenzt von zwei parallelen Ebenen $x=+R$ und $x=-R$, zwischen denen die Entladung überall in Richtung der auf x senkrechtstehenden z Richtung verlaufe. Die Differentialgleichung wird dann

$$\frac{D}{\beta}\frac{d^2n}{dx^2}+n-\frac{\alpha}{\beta}n^2=0.$$

Die Lösung ist

$$x\sqrt{\frac{\beta}{D}}=\int_{n}^{n_0}\frac{dn}{\sqrt{C+\frac{2}{3}\frac{\alpha}{\beta}n^3-n^2}}$$

und erfüllt bereits die eine Randbedingung $n=n_0$ für $x=0$. Außerdem sind aber nun noch die beiden anderen Randbedingungen zu erfüllen, daß

$$\frac{dn}{dx}=0 \text{ für } x=0,$$
$$n=0 \text{ für } x=R.$$

Die erstere kann man leicht befriedigen durch geeignete Wahl der Konstanten C. Damit auch die zweite erfüllt wird, müßte sein

$$R\sqrt{\frac{\beta}{D}}=\int_{0}^{n_0}\frac{dn}{\sqrt{(n_0^2-n^2)-\frac{2}{3}\frac{\alpha}{\beta}(n_0^3-n^3)}}$$

und dies heißt, daß die hierdurch gegebene Relation zwischen den Größen α, β, D, R und n_0 erfüllt sein muß. Wenn α klein ist, kann man die Wurzel entwickeln und erhält in erster Näherung

$$\int_{n}^{n_0}\frac{dn}{\sqrt{(n_0^2-n^2)-\frac{2}{3}\frac{\alpha}{\beta}(n_0^3-n^3)}}=\arccos\frac{n}{n_0}$$
$$+\frac{1}{3}\frac{\alpha}{\beta}\int_{n}^{n_0}\frac{n_0^3-n^3}{(n_0^2-n^2)^{3/2}}=\arccos\frac{n}{n_0}+\frac{1}{3}\frac{\alpha}{\beta}\cdot F(n,n_0).$$

Dies gibt dann für die Dichteverteilung der Elektronen

$$n=n_0\cdot\cos\left\{x\sqrt{\frac{\beta}{D}}-\frac{1}{3}\frac{\alpha}{\beta}F(n,n_0)\right\}$$

und als Bestimmungsgleichung für den Gradienten

$$R\sqrt{\frac{\beta}{D}}-\frac{1}{3}\frac{\alpha}{\beta}F(0,n_0)=\frac{\pi}{2}, \qquad (15)$$
$$F(0,n_0)=\int_{0}^{n_0}\frac{n_0^3-n^3}{(n_0^2-n^2)^{3/2}}dn.$$

Für $\alpha=0$ gehen diese Formeln über in die der Schottkyschen Lösung ganz analogen

$$n=n_0\cos\left(x\sqrt{\frac{\beta}{D}}\right);\quad \beta=D\cdot\left(\frac{\pi}{2R}\right)^2.$$

Wie bereits erwähnt, zeigt die Gl. (15), daß nun der Gradient auch noch von der Elektronendichte n_0, d. h. also von der Stromdichte, abhängt. Zudem erhebt sich die Frage, ob und wie diese Gl. (15) überhaupt gelöst werden kann. Es ist nämlich zu bedenken, daß α und β gegebene Funktionen des Gradienten sind; R und D sind als durch die Versuchsbedingungen gegebene Konstante zu betrachten, während n_0 eine zu-

1) Hierauf hatte Herr Steenbeck gesprächsweise hingewiesen.

nächst noch unbekannte Größe ist. Man übersieht die Zusammenhänge, wenn man sich daran erinnert, daß die Stromdichte J des Entladungsstromes ihrerseits gegeben ist durch den Gradienten G, die Elektronendichte n_0 (oder genauer durch den Mittelwert $\bar{n}$ von n über den Rohrquerschnitt) und durch die Elektronentemperatur T_-

$$J = \bar{n}\mu_-(T_-)\,G. \tag{16}$$

Man darf also nicht einfach n_0 bei gegebenen Versuchsbedingungen (gegebenem Strom und Druck) als vorgegeben betrachten, sondern muß die beiden Gleichungen 15 und 16 als die zusammengehörenden Bestimmungsgleichungen für G und n_0 auffassen. Wie noch bemerkt sei und wie dies von vornherein zu erwarten ist, ergibt sich, daß die Wiedervereinigung den Gradienten vergrößert; man erkennt dies qualitativ unmittelbar wenn man bedenkt, daß β mit zunehmendem Gradienten ebenfalls zunimmt.

Über den Elementarprozeß der WV selbst und zwar zwischen freien Elektronen und positiven Ionen sind in den letzten Jahren eine Reihe Untersuchungen durchgeführt worden. Bei der hier speziell interessierenden WV im freien Gasraum muß, da die Wahrscheinlichkeit eines Energie abführenden Dreierstoßes viel zu klein ist, die Energie ausgestrahlt werden (vgl. S. 290); zusammenfassend haben darüber Langmuir und Compton (6) und der Verfasser (3) bereits berichtet. Das Wesentliche ist hier, daß α an sich sehr klein ist und daß es mit zunehmender Relativgeschwindigkeit Elektron — Ion rasch abnimmt. Es ist also α als Funktion der Elektronentemperatur und damit implizite des Gradienten zu betrachten. Zur quantitativen Veranschaulichung möge dienen, daß z. B. für 0,2 Volt Elektronen eine Anlagerung in den $2P$ Zustand des Cäsiums unter etwa 5000 Stößen nur 1 mal erfolgt; dies gibt für α den Wert von $5 \cdot 10^{-14}$.

Vielleicht wird es aber notwendig sein, den Vorgang der WV überhaupt von einem anderen Gesichtspunkt aus aufzufassen als dem, daß es sich dabei einfach um Zusammenstöße zwischen einem Elektron und einem Ion handelt, die mit einer bestimmten, von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner abhängenden Wahrscheinlichkeit (die natürlich auch noch abhängt von dem Anregungszustand dieses Gebildes) zur Bildung eines neutralen Gebildes führen. Es hat nämlich Kessel (8), zunächst für Quecksilber, sehr merkwürdige Befunde mitgeteilt, die darauf hinauskommen, daß die WV augenscheinlich nicht nur bestimmt wird durch die Elektronen- und Ionenkonzentrationen und durch die Elektronentemperatur. Prinzipiell handelt es sich dabei um den Befund, daß eine günstige Beeinflussung des Wiedervereinigungsleuchtens (WL) durch irgendwelche Maßnahmen stets parallel geht mit der Unterdrückung der im Zustand $2p$ metastabil angeregten Hg Atome, daß aber andererseits die Beobachtungen über die Intensitätsverhältnisse im Spektrum und die Messungen der Elektronentemperatur nach der Langmuirschen Sondenmethode mit der einfachen Annahme unverträglich sind, daß durch große Konzentration der $2p$ Zustände die mittlere Elektronenenergie vergrößert wird. Man kann also mit anderen Worten den empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen der Intensität des WL und der Konzentration der $2p$ Zustände nicht auf Grund eines einfachen Mechanismus wie z. B. von Stößen zweiter Art zwischen $2p$ Atomen und Elektronen oder einer Ionisation auf dem Weg über die $2p$ Stufe verstehen, sondern muß wohl für den Vorgang des WL grundsätzlich andere als die bisherigen Annahmen machen. Zu einem Ergebnis, das in demselben Sinn zu deuten ist, waren übrigens auch schon Webb und Sinclair (8) durch optische Beobachtungen über das Nachleuchten der aus einem Hg Bogen abgezapften Dampfströme gekommen. Wie nun die metastabilen Atome in den Mechanismus der Wiedervereinigung eingreifen, ist im Grund noch sehr rätselhaft; aber jedenfalls scheinen die Dinge so zu liegen, daß die drei Partner: langsames Elektron — Ion — metast. Atom irgendwie gemeinsam tätig sein müssen. Ein Vorschlag von Kessel geht dahin, daß die $2p$ Atome ihre Energie vorzugsweise an solche langsamen Elektronen abgeben, die sich in unmittelbarer Nähe der Ionen befinden und deshalb zu einer Wiedervereinigung an sich besonders geeignet wären. Ein anderer Vorschlag von Webb und Sinclair (8) nimmt an, daß die Wiedervereinigung durch den Stoß eines dritten schnelleren Elektrons verhindert werden kann, wenn dieser Stoß vor der Bindung auf tieferen Niveaus erfolgt.

b) Wenn die zweite der eingangs genannten Annahmen der einfachen Theorie, daß die Ionisation nur durch einfachen Elektronenstoß erfolgt, nicht erfüllt ist, muß der Ausdruck für β durch einen anderen wesentlich komplizierteren ersetzt werden. Prinzipiell wird dabei β seinerseits noch von der Elektronenkonzentration abhängig und zwar offenbar in dem Sinn, daß die Ionisation $\beta \cdot n$ stärker als mit der ersten Potenz von n mit n zunimmt. Man kann aus der Trägerbilanz qualitativ voraussagen, daß sich so eine Abhängigkeit von G von der Stromdichte ergeben muß in dem Sinn einer Abnahme von G mit zunehmender Stromdichte, aber es ist schwierig, dafür eine befriedigende mathema-

tische Formulierung zu geben. Ansätze dazu findet man in den Arbeiten von Compton (9) und in der Literatur über den Niedervoltbogen, über die Mierdel (9) bereits zusammenfassend berichtet hat. Ferner gehören hierher die Arbeiten von Ladenburg und Mitarbeitern (18) über die anomale Dispersion in der Neonsäule, soweit man aus ihnen Angaben über die Konzentration der angeregten Zustände entnehmen kann. Die relativen Atomdichten in den Zuständen s_3, s_4, s_5 nähern sich unabhängig vom Druck mit wachsender Stromdichte den theoretischen Werten 100, 60, 20 des statistischen Gleichgewichts bei sehr hoher, mit der der Elektronen übereinstimmenden Temperatur. Die Absolutwerte der Konzentrationen ergeben sich aber recht klein, so z. B. für den s_5 Zustand bei 1,5 mm *Hg* im Sättigungszustand zu nicht mehr wie 1/15000 der Konzentration der normalen Atome.

Bei dieser Gelegenheit sei noch kurz eingegangen auf die Existenz negativer Ionen in den einatomigen Gasen. Langmuir hatte aus seinen Sondenmessungen bereits gefolgert, daß beträchtliche Mengen von negativen Ionen vorhanden sein müssen und zwar daraus, daß die Elektronendichte n_- stets kleiner ist als die Ionendichte n_+, während aus Raumladungsgründen $n_- \cong n_+$ gefordert werden muß. Andererseits war schon lange bekannt, daß sich auch in den edlen und den elektropositiven Gasen negative Ionen über die metastabilen Zustände bilden können. Die Berücksichtigung dieser negativen Ionen in der Trägerbilanz bringt natürlich erhebliche Komplikationen mit sich, weil sie an Stelle der einen Gl. 2, S. 274 auf simultane Differentialgleichungen führt. Man erkennt dies, wenn man die Grundgleichung 1 aufzustellen versucht und zwar ist der Grund letzten Endes der, daß neben dem ambipolaren Diffusionsansatz für die Ladungsträger noch ein Ansatz für die neutrale Diffusion der angeregten metastabilen Zustände erforderlich ist, die sich ebenfalls einem Diffusionsgleichgewicht entsprechend über den Rohrquerschnitt verteilen (Zemanski (9). Eine Auswertung dieser Ansätze im einzelnen über einen reinen Formalismus hinaus dürfte z. B. kaum möglich sein, da die Ausbeutekoeffizienten der Elementarprozesse noch unbekannt sind. Denn zu den bisherigen Ansätzen $q = \beta \cdot n_-$ und $s = r \cdot n_- n_+$ für das Entstehen und Verschwinden der Elektronen in Gas käme nun noch der analoge Ansatz $q' = r' \cdot n_- N'$ für die Ionenbildung bzw. das Verschwinden der Elektronen und vermutlich auch noch in nicht zu vernachlässigendem Betrag ein Ansatz $S = R \cdot n_+ N_-$ für das Verschwinden der positiven und negativen Ionen.

6. Die Maxwellverteilung.

Die Untersuchungen von Langmuir und seinen Mitarbeitern (2) haben zu der Erkenntnis geführt, daß die Bahngeschwindigkeiten der Elektronen nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sind. Man kann ihnen ferner, wie dies im vorhergehenden bereits geschehen ist, ganz analog der Sachlage in der kinetischen Gastheorie eine „Temperatur" T_- zuordnen, entsprechend ihrer mittleren kinetischen Energie $\left(\frac{m}{2}\bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T_-\right)$, die praktisch in „Volt" in der üblichen Weise gemessen werde; die Umrechnung von Grad abs. auf Volt erfolgt nach der Relation 1 Volt = 3750 Grad. abs.

Bei der Diskussion über den Mechanismus, der zu dieser Maxwellverteilung führt, muß man wohl grundsätzlich unterscheiden zwischen zwei Fragestellungen. Man muß einerseits zu erklären versuchen, wie überhaupt die Maxwellverteilung, charakterisiert durch den bekannten Exponentialausdruck für die Wahrscheinlichkeit eines zwischen v und $v + dv$ liegenden Geschwindigkeitswertes, zustande kommt; andererseits muß man die Temperatur dieser Verteilung ihrer Größe nach verständlich machen, die definiert ist durch die mittlere kinetische Energie der Elektronen und als solche mit der Art der Verteilung unmittelbar nichts zu tun hat.

Was zunächst die erste Frage anlangt, so ist der Mechanismus, der gerade zu dieser Verteilung führt, immer noch unbekannt. Sicher zu stehen scheint bisher nur, daß jedenfalls nicht die Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Gasatomen oder Ionen dabei die maßgebende Rolle spielen und daß für die Zusammenstöße der Elektronen untereinander bei einer primitiv stoßkinetischen Deutung erstaunlich große Wirkungssphären angenommen werden müßten (wobei allerdings zu bedenken ist, daß man es zu tun hat mit den ausgedehnten Coulombschen Kraftfeldern der Elektronen). Druyvesteyn (10) hat gezeigt, daß die Energieverluste bei den elastischen Elektronen-Atomstößen nicht zu einer Maxwellschen, sondern zu einer ganz anderen Verteilung führen, die im Exponenten die vierte (und nicht die zweite) Potenz der Geschwindigkeit enthält[1]), und Langmuir (11) hat gezeigt, daß die Elektronen in der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen mit Atomen, positiven Ionen oder Elektronen zahlreiche Änderungen ihrer

1) Eine tiefergehende Behandlung dieser Fragen wird demnächst Herr Garbor mitteilen; ich hatte Gelegenheit, seine Arbeit bereits kennenzulernen und mit ihm in aufschlußreicher Diskussion mich zu unterhalten.

Bewegungsgröße erleiden müßten, ganz abgesehen davon, daß der Maxwellverteilung gemäß natürlich schnellere Elektronen vorhanden sind, als den überhaupt verfügbaren Potentialdifferenzen im Entladungsrohr entsprechen könnte und daß zudem die Rohrwandungen ständig eine die Maxwellverteilung im Sinne einer Aussonderung gerade der schnellsten Elektronen störende Wirkung ausüben. Zu ersterem ist ergänzend allerdings zu bemerken, daß man aus den Sondenmessungen nicht viel entnehmen kann über die Konzentration der schnellsten Elektronen. Diese tragen zum Sondenstrom wesentlich bei hohen negativen Sondenpotentialen bei, hier aber ist der Ionenstrom noch überwiegend und die Trennung des Elektronenstromanteils vom Ionenstromanteil läßt sich nur wenig genau vornehmen durch die übliche Extrapolation des Ionenstromes, ganz abgesehen von der sekundären Elektronenemission der Sonde durch Ionenstoß und metastabile Atome. Es liegt nahe, als Ursache für die Einstellung der Maxwellverteilung die sog. „Elektronenschwingungen des Plasmas" heranzuziehen. Es sind das eine Art von Dilatationsschwingungen hoher Frequenz (bis zur Größenordnung $10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$), die das Elektronenensemble in dem praktisch ruhenden „Ionengitter" ausführt und für die Langmuir und Tonks (12) in mehreren Arbeiten auch schon recht weitgehende theoretische Ansätze geben konnten. Für die Frequenz ν und die Feldamplitude E bei thermischem Gleichgewicht zwischen den Schwingungen und den Elektronen von der Temperatur T_- fanden sie

$$\nu = \left(\frac{n e^2}{\pi m}\right)^{1/2}$$

$$E^2 = 12\,\pi^{1/2} e^3 \cdot \frac{n^{3/2}}{(k T_-)^{1/2}}\,(\mathrm{Volt^2\,cm^{-2}}).$$

Die Frequenz stimmt mit der experimentell gefundenen recht gut überein und es ist auch in der Tat durch solche Schwingungen eine neue, von den Stößen üblicher Art verschiedene gegenseitige Einwirkung zwischen Elektronen und Ionen prinzipiell verständlich zu machen. Die Feldamplitude E, die nach der angegebenen Formel zur Erzeugung der (beobachteten) Elektronentemperatur notwendig wäre, ist allerdings wesentlich größer als die gemessene. Es kann dies aber daran liegen, daß die Plasmaschwingungen keine Energie mitführen bzw. die bisher durchgeführte Theorie nur eine Näherung erster Ordnung darstellt. Aber jedenfalls wird man diese Plasmaschwingungen künftig in der Theorie der Säule nicht mehr ignorieren können; man wird ihnen wahrscheinlich sogar eine sehr große und sehr vielseitige Rolle zuteilen müssen. Einen anderen Vorschlag zum Verständnis des Energieaustausches zwischen den Elektronen und dem ionisierten Gas hat Franck (13) gemacht, der aber leider seinerzeit keinen rechten Anklang gefunden zu haben scheint, und auch nicht weiter ausgebaut worden ist. Es handelt sich dabei um Dreierstöße zwischen den Primärelektronen, den Ionen und den schnelleren der Sekundärelektronen, die von den Primärelektronen durch Stoß befreit worden sind. Wesentlich ist, daß zwei bereits recht schnelle Elektronen mit einem Ion zusammenstoßen, daß dann eines von ihnen sich strahlungslos rekombiniert mit dem Ion und so das andere dessen ganze Energie erhält und daß die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang groß ist. Sie muß, um die gewünschte Wirkung zu erzielen, sogar phantastisch groß sein und hierin liegt das zunächst bedenkliche dieser Hypothese; die Entscheidung darüber fällt der Wellenmechanik zu und ist a priori wohl kaum zu geben. Bedenklich, wenigstens bei der Anwendung auf die Säule, dürfte es auch sein, daß man infolge der intensiven Wiedervereinigung dann stets ein Ansteigen des Gradienten mit der Stromstärke erwarten müßte.

Hinsichtlich der zweiten Frage, der nach der Größe der Elektronentemperatur, gibt es immerhin schon eine Reihe deutlicher Hinweise auf Zusammenhänge mit den Vorgängen in der Entladung. Langmuir hat selbst schon darauf hingewiesen, „daß es irgendeinen unbekannten Mechanismus geben könnte, der den Elektronen in willkürlichen Richtungen Stöße erteilt". Man könnte hier an Stöße zweiter Art zwischen den Elektronen und den angeregten Atomen denken oder an Stöße zwischen Elektronen und Strahlungsquanten nach Art des Comptoneffektes; ein deutlicher Zusammenhang scheint auch zu bestehen mit der Resonanz- bzw. Ionisierungsspannung. Bis zu einer quantitativen Verknüpfung durchgeführt werden konnte bisher jedoch erst einer dieser Zusammenhänge und zwar Dank der Arbeiten von Ladenburg und Mitarbeitern (14). Durch Dispersionsmessungen an einer Neonsäule läßt sich die relative Konzentration der angeregten Neonzustände bestimmen. Bei nicht zu kleinem Fülldruck bzw. Rohrradius ergibt sich, daß die Konzentrationen mit zunehmender Stromdichte einem Sättigungswert zustreben und ein statistisches Gleichgewicht zwischen den angeregten Zuständen sich einstellt; dies ist auch zu erwarten, wenn die Elektronendichte so groß ist, daß die durch Elektronenstoß bedingten Prozesse die überwiegende Rolle spielen gegenüber anderen Prozessen, die — wie Wandstöße und Ausstrahlung — die Entladung mit der Außenwelt koppeln. Von besonderem Interesse ist nun aber, daß dieses Gleichgewicht einer Temperatur entspricht, die

übereinzustimmen scheint mit den inzwischen von anderer Seite direkt gemessenen Elektronentemperaturen. Mathematisch kann man dies so formulieren: Wenn N_k und N_i die Konzentrationen zweier angeregter Atomzustände, ε_k und ε_i die Energien dieser Zustände und G_k und G_i ihre statistischen Gewichte sind, so stellt sich eine Boltzmannverteilung

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{G_k}{G_i} e^{-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_i}{KT}}$$

ein, deren Temperatur T mit der Elektronentemperatur recht gut übereinstimmt. Eine Verallgemeinerung dieser Überlegungen wird allerdings unter Umständen notwendig sein. Wenn nämlich, wofür Krefft neuerdings Beispiele realisiert hat (15), ein höheres, nicht metastabiles Niveau dank der besonderen Sachlage im Termschema durch Photoanregung dauernd von neuem besetzt wird, so daß es hinsichtlich der „Lebensdauer" dem Grundniveau oder einem metastabilen Niveau gleichwertig wird, wird es seinerseits durch Stöße zweiter Art mit den Elektronen in merklichem Grad in Energieaustausch treten. Bemerkt sei im übrigen nur noch, daß natürlich die normalen Atome nicht im Temperaturgleichgewicht mit dem System der Elektronen sind, sondern eine erheblich kleinere Temperatur besitzen.

Nicht ausreichend zu einer Erklärung der tatsächlich beobachteten Temperaturwerte sind leider die Energieverluste bei den elastischen Elektronenstößen, wie dies schon S. 279 erwähnt wurde und später (S. 289) noch näher begründet werden wird. Zur Ergänzung der Gl. 9a S. 277 sei nur noch erinnert an die in der deutschen Literatur im Anschluß an die Arbeiten von Franck und Hertz bevorzugte Darstellung für die Bahngeschwindigkeit v im stationären Endzustand

$$\bar{v}_x = \sqrt{\frac{2e\lambda}{m\sqrt{2\varkappa}}}\sqrt{\mathfrak{E}}$$

die mit der Elektronentemperatur zusammenhängt durch $\frac{m}{2}\bar{v}_x = \frac{3}{2}kT$. Es ist darin $\varkappa$ der Bruchteil der Elektronenenergie, der bei jedem elastischen Stoß verloren geht (der übrigens bei Ableitung der angegebenen Formel als klein gegen die Elektronenenergie selbst und als konstant, d. h. unabhängig von v angenommen ist). Weitere Angaben findet man bei Townsend (16), wenn auch z. T. in etwas zu konservativer Auffassung der ganzen Situation.

Zusammenfassend kann man über den ganzen Mechanismus z. Z. wohl kaum schon mehr als folgendes sagen: Es bewegt sich unter dem Einfluß des Feldes ein Elektronenensemble durch das System der normalen und angeregten Atome und der Ionen, und zwar steht es mit diesen, mit dem Feld und mit der Rohrwand in Energieaustausch. Bedingend für die Einstellung einer Maxwellverteilung scheinen „innere Koppelungen" zwischen den Elektronen zu sein, die offenbar sehr rasch und intensiv wirken müssen, damit die Maxwellverteilung trotz der dauernden Störungen durch die Wand-, die Strahlungs- und die Stoßverluste entstehen und aufrechterhalten werden kann. Andererseits sind es gerade „äußere Koppelungen", die den Energieinhalt des Ensembles, d. h. die Elektronentemperatur, bestimmen, und zwar kommen dafür in Betracht die elastischen Stöße gegen normale Atome und die Stöße zweiter Art gegen angeregte Atome; die Energie wird dabei letzten Endes aus dem Feld entnommen. Bei genügend großer Gasdichte dürften die ersteren, bei genügend hoher Stromdichte die letzteren die Hauptrolle spielen. Über die Rolle der Wand wird übrigens im 2. Teil des Berichtes noch Wichtiges zu sagen sein.

7. Experimentelle Methoden und Ergebnisse.

Man wird nun natürlich wünschen, für die im vorhergehenden entwickelten allgemeinen theoretischen Überlegungen konkrete Unterlagen aus dem bereits vorliegenden experimentellen Material entnehmen zu können. Eine kritische Durchsicht der Literatur zeigt, daß quantitativ die Theorie zu unterstützen nur in geringen Umfang schon möglich ist, daß aber qualitativ eine ganze Reihe wertvoller Hinweise gegeben werden können. Zugleich wird sich dabei Gelegenheit geben, auch die theoretische Diskussion noch in mancherlei Hinsicht zu ergänzen.

a) Gradient (17). In erster Linie käme für eine Prüfung der Theorie ein Vergleich der berechneten und gemessenen Werte des Gradienten in Betracht. Bei genauerer Betrachtung der Sachlage ergibt sich aber leider, daß trotz der bereits recht großen Zahl einschlägiger Untersuchungen das Beobachtungsmaterial bisher zu einem solchen Vergleich sehr wenig geeignet ist.

Was zunächst die Messungen des Gradienten anlangt, so hat insbesondere Güntherschulze nachdrücklich und mit Recht darauf hingewiesen, daß nicht der Gasdruck p sondern die (mittlere) Gasdichte d als zu weiteren Schlüssen allein brauchbare Variable dienen kann. Außerdem kommen als Variable in Betracht die (mittlere) Stromdichte j = Stromstärke : Rohr-

querschnitt und der Rohrradius R. Absichtlich ist hier, um wenigstens gewisse Möglichkeiten zu weiteren Schlüssen offen zu lassen, die mittlere Stromdichte und Gasdichte als Variable eingeführt. Aber es muß darauf hingewiesen werden, daß infolge der mit steigender Gasdichte zunehmenden Inhomogenität der Säule in radialer Richtung bei strengerer Betrachtung große und sogar prinzipielle Schwierigkeiten für die Verwertung der experimentellen Befunde entstehen (vgl. wegen der Einzelheiten Teil II des Berichtes). Die beiden letzteren, j und R, sind der direkten Messung unmittelbar zugänglich, die Bestimmung der (mittleren) Gasdichte d hingegen begegnet gewissen Schwierigkeiten und diese sind es gerade, die den größten Teil der bisherigen Untersuchungen entwerten. Sie liegen darin, daß die Gastemperatur in der Säule nicht unbeträchtlich und ihrerseits wieder abhängig von den Versuchsbedingungen erhöht ist und deshalb der manometrisch gemessene Druck kein Maß für d ist. Um die Verhältnisse quantitativ übersehen zu können, sei zunächst ganz allgemein angenommen, daß anfangs die ganze Apparatur vom Volumen V bei der Temperatur T_0 auf den Druck p_0, entsprechend einer Gasdichte d_0 gefüllt sei. Wenn die Entladung in Gang ist, sei der Druck auf p gestiegen und die Temperatur nun nicht mehr überall dieselbe, sondern das Volumen V zu unterteilen in das Volumen V_s der Säule mit der Temperatur T_s und in die Totvolumina V_i mit den Temperaturen T_i. Man kann dann die Gasdichte d_s in der Säule ausdrücken in der Form

$$d_s = d_0 \cdot \frac{V}{V_s + T_s \sum \frac{V_i}{T_i}},$$

worin für die nicht von Entladung erfüllten Totträume (Leitungen, Manometer u. dgl.) natürlich $T_i = T_0$ zu setzen ist und für die von Entladung erfüllten, z. B. das Kathodenfallgebiet, das neg. Glimmlicht usw., die dort herrschenden Temperaturen für T_i einzusetzen wären. Man kann aus dieser Gleichung in Verbindung mit der Gleichung

$$\frac{p_0}{d_0 T_0} = \frac{p}{d_s T_s}$$

alles Wünschenswerte ableiten. Die beste Methode zur Elimination der Temperatureinflüsse ist die, ein genügend langes und ohne äußere Totträume abgeschlossenes Rohr zu benutzen. Man hat es dann nur mit einem inneren Totraum V_i zu tun, der das Gebiet zwischen der Kathode und dem Scheitel der Säule umfaßt und kann es erreichen, daß sich d_s von d_0 nur um durchaus erträgliche Beträge unterscheidet bzw. bei Änderung der Stromstärke genügend konstant bleibt. Ganz abwegig wäre es, durch ein möglichst großes äußeres Totvolumen den Druck p dem kalten Fülldruck p_0 möglichst gleich machen zu wollen, wie dies gelegentlich in älteren Arbeiten angestrebt worden ist; die Folge ist natürlich, daß $d_s = d_0 T_0 / T_s$ wird. Eine zweite Methode hat Güntherschulze benutzt. Er mißt den Druck p und errechnet d_s aus der Temperatur T_s. Diese bestimmt er aus der gemessenen äußeren Wandtemperatur des Entladungsrohres und aus der Wärmeleittheorie der Säule von Warburg. Es ist das ein an sich ziemlich rohes Verfahren, dessen Genauigkeit zudem erst auf Grund einer eingehenden Diskussion der Energiebilanz der Säule abgeschätzt werden kann (Teil II des Berichtes) und sich nicht als empfehlenswert erweisen wird.

Es dürfte nicht möglich sein, aus dem zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterial quantitative Gesetzmäßigkeiten schon mit hinreichender Sicherheit abzuleiten; wo dies bisher versucht worden ist, kann man bei kritischer Beurteilung die angegebenen Formeln als u. U. ganz nützliche Faustregeln gelten lassen, man muß aber andererseits befürchten, daß sie zu theoretisch irreführenden Folgerungen veranlassen, wenn es sich um letzte Feinheiten handelt. Aber auch die Befunde, die heute schon als sichergestellt gelten können, lassen sich zum Teil theoretisch noch in keiner Weise befriedigend verstehen und es dürfte wohl kaum zu pessimistisch sein zusammenfassend zu sagen, daß das Problem des Gradienten erst sehr wenig geklärt ist und daß vielleicht sogar Schwierigkeiten prinzipieller Natur vorliegen, wenn man an der üblichen Auffassung der Säule als stationäres Gebilde festhalten will.

Sicher ist, daß G mit abnehmendem R zunimmt, und zwar recht angenähert umgekehrt proportional mit $1/R$. Da die als Beweis für den Zusammenhang $G \sim 1/R$ stets zitierten Messungen von Claude, wie Güntherschulze gezeigt hat, durchaus nicht beweisend sind, kommen allerdings, als einzige, die Messungen von Güntherschulze selbst in Betracht. Sie beziehen sich auf Rohrradien zwischen 4,1 und 18,4 mm und ergeben, wenn man die Gradienten für dieselben Werte von j/R vergleicht, mit guter Annäherung $G \cdot R = \text{const}$; die maximale Schwankung ist in Argon zwar 14 Proz., in Neon und Quecksilber aber nur 2 Proz., so daß die Abweichungen von dem Gesetz $G \sim 1/R$ also jedenfalls nicht groß sind. Dies ist aber eigentlich recht merkwürdig und ist theoretisch wenn auch nicht grundsätzlich unverständlich, so doch jedenfalls noch nicht ableitbar. Man sollte nun vor allem die Messungen wieder-

holen in Gasen, in denen aus anderweitigen Befunden (vgl. S. 290) auf eine merkliche Wiedervereinigung zu schließen ist.

Man kann ferner mit Sicherheit sagen, daß im allgemeinen der Gradient abnimmt mit zunehmender Stromstärke. Es scheint dies zu gelten bis hinauf zu recht großen Stromdichten (> 1 Amp./cm^2) und scheint zunächst recht plausibel erklärbar zu sein durch eine stufenweise Ionisation über metastabile Zustände. Aber bei näherem Zusehen erkennt man, daß sich dagegen ernstliche Bedenken geltend machen lassen; nach den Messungen von Ladenburg und Mitarbeitern (18) sind nämlich die Konzentrationen der metastabilen Zustände (in einem Rohr von 0,5 cm Radius) in Neon schon bei 50 mA praktisch gesättigt. Nach einer (mündlichen) Bemerkung von Hr. Pike würde man zu einer Erklärung kommen können durch die Annahme, daß mit zunehmender Stromstärke die Stoßzahl der Elektronen steigt und die Abdiffusien an die Wand sinkt und dies wiederum ließe sich qualitativ verstehen durch die Wirkung des magnetischen Eigenfeldes der Säule auf die Elektronen und quantitativ nachprüfen durch die Wirkung des Magnetfeldes eines in der Säulenachse in isolierender Hülle gespannten stromdurchflossenen Drahtes auf den Gradienten. Wir haben inzwischen diesen Versuch gemacht, aber keinerlei Änderung der Gradienten feststellen können, selbst wenn der Drahtstrom ein Vielfaches des Entladungsstromes betrug. Im übrigen ist zu erwarten, daß G bei höheren Stromstärken durch ein Minimum geht, sobald sich die mit J quadratisch zunehmende Wiedervereinigung bemerkbar macht. Ganz unklar ist noch Verhalten von Helium, in dem Güntherschulze eine ungefähr lineare Zunahme von G mit der Stromstärke gefunden hat, während andrerseits nach (unveröffentlichen) amerikanischen Messungen[1]) bei größeren Stromdichten auch im Helium G mit der Stromstärke abzunehmen scheint. Die Erklärung des Befundes von Güntherschulze durch eine in Helium besonders intensive Wiedervereinigung ist verbaut dadurch, daß im Helium Anzeichen für eine merkliche Wiedervereinigung nicht zu finden sind.

Noch sehr unbefriedigend ist leider alles, was man bisher über die Abhängigkeit des Gradienten von der Gasdichte weiß. Bei höheren Dichten, wo von allen Beobachtern eine Zunahme von G mit zunehmendem d gefunden wurde, ist an sich wegen der bereits erwähnten radialen Inhomogenität der Säule kaum etwas für die Theorie quantitativ wertvolles zu erschließen. Bei kleineren Dichten, abwärts von etwa 5 mm kaltem Fülldruck, kann man zwar sagen, daß G nur wenig von d abhängt, man kann aber aus den vorliegenden Messungen bei kritischer Betrachtung wohl kaum schon bestimmt sagen, ob G mit abnehmendem d abnimmt, konstant bleibt oder zunimmt. In Fig. 7 sind mit ab-

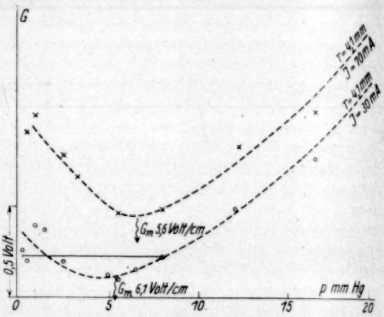


Fig. 7.

sichtlich großem Ordinatenmaßstab die Meßpunkte von Güntherschulze z. B. für Neon eingetragen; man wird nicht sagen können, daß das „Gesetz" von Güntherschulze, daß G vollkommen unabhängig ist von d — an der unteren Kurve ist der von Güntherschulze benutzte „Mittelwert" eingetragen — irgendwie überzeugend aus diesen Kurven abgeleitet werden könnte, sondern wird viel eher dazu neigen, den Anstieg bei kleinen Dichten und das allerdings flache Minimum für reell zu halten. Inzwischen haben neue Messungen von Lompe und dem Verf. (noch nicht publiziert) gezeigt, daß dieser Anstieg zwar tatsächlich vorhanden ist, daß aber unterhalb von etwa 1 mm G wieder abnimmt. Vielleicht wird sich dies aus der allgemeinen kinetischen Theorie (S. 280) verstehen lassen; wie aber bei größeren Drucken, wo der Gradient mit zunehmender Dichte ohne Zweifel wieder ansteigt, die Situation zu deuten ist und ob dieser Anstieg bzw. das Minimum reell im Sinn der Theorie der idealen Säule sind, wird sich kaum sagen lassen. Die radiale thermische Inhomogenität der Säule macht sich hier, zunehmend mit zunehmender Dichte, sicher schon bemerkbar und sie experimentell auszuschalten dürfte nicht möglich sein. Einige Hinweise werden sich allerdings im zweiten Teil des Berichtes bei der Besprechung der Säulenkontraktion ergeben, sie genügen aber noch nicht zu einer befriedigenden Beantwortung aller sich hier aufdrängenden Fragen.

Was endlich die Absolutwerte des Gradienten anlangt, so wird man in der Bewertung aller

1) Nach Mitteilung von Herrn Pike.

Angaben in der Literatur vorsichtig sein müssen, seitdem man weiß, wie außerordentlich empfindlich G in speziellen Fällen gegen Verunreinigungen ist (vgl. S. 292). Man wird allerdings die Angst vor Verunreinigungen auch nicht übertreiben und verallgemeinern dürfen; die erwähnten Messungen von Lompe haben gezeigt, daß man bei sorgfältiger, jedoch sicher noch nicht extremster Reinigung bis auf wenige Prozente reproduzierbare G Werte erhält. Es sei hier nebenbei bemerkt, daß es üblich geworden ist, den Wasserstoff als eine besonders lästige und häufige Verunreinigung zu fürchten. Soweit es sich um Untersuchungen in der Säule handelt, tut man hierin dem Wasserstoff unrecht und wird schon aus glastechnischen Gründen z. B. Kohlenoxyd viel mehr zu fürchten haben. Ferner spielen Verunreinigungen der Rohrwand sicher eine viel größere Rolle als Verunreinigungen des Gases, worauf jedoch erst in Teil II ausführlicher eingegangen werden kann.

b) Elektronentemperaturen. Es gibt zwar bereits eine große Zahl von Untersuchungen über Elektronentemperaturen in Entladungen, aber nur sehr wenige, die sich auf die positive Säule beziehen. Die bekannten Untersuchungen Langmuirs und seiner Mitarbeiter brauchen hier nicht von neuem besprochen zu werden; sie beziehen sich zudem alle auf sehr kleine Gasdichten, die bereits außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Diffusionstheorie liegen. Für größere Dichten liegt bisher für genügend definierte Versuchsbedingungen leider nur eine Arbeit vor, die von Hirchert und Seeliger (19), die sich auf Edelgase bezieht und hinauf bis zu kalten Fülldrucken von etwa 10 mm Hg bzw. zu G/p von etwa 20 Volt/cm · mm Hg reicht,

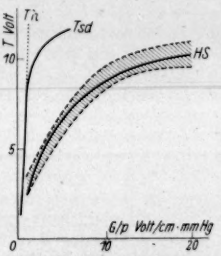


Fig. 8.

Das Wesentliche an den Ergebnissen ist in dem hier interessierenden Zusammenhang, daß T_- in der Säule stets erheblich kleiner ist, als sich aus der Theorie der elastischen Stöße, d. h. aus der Formel S. 277 ergibt und vor allem, daß mit zunehmendem G/p die T_--Werte deutlich einem konstanten Sättigungswert zustreben. Die Fig. 8 zeigt dies für Neon für ein Rohr von 4 cm Durchmesser. Da man bei ganz vorsichtiger und kritischer Bewertung der Meßergebnisse immerhin eine Ungenauigkeit von etwa 10 Proz. zulassen muß, ist in der Figur absichtlich nur der Streifen eingezeichnet, in dem sicher die Meßpunkte liegen und eine $T_- - G/p$ Kurve lediglich versuchsweise skizziert (HS); wieweit die Übereinstimmung mit den aus der elastischen Stoßtheorie folgenden Werten, die als Th nach der Formel $T = 8{,}3\,(G/p)$ eingezeichnet sind, bei kleinen Werten von G/p erreicht wird, muß dahingestellt bleiben. Ein Verzeichnis der Arbeiten über Elektronentemperaturen in anderen Teilen der Glimmentladung findet man bei Hirchert und Seeliger; sie beziehen sich alle auf Verhältnisse, die von den hier interessierenden allzusehr verschieden sind, um eine Besprechung an dieser Stelle notwendig zu machen. Zu erwähnen sind im übrigen nur noch die Untersuchungen von Townsend und seinen Mitarbeitern (16), (17), der sich als erster mit den Abweichungen vom Temperaturgleichgewicht zwischen Elektronen und Gas beschäftigt und die kinetische Theorie der in einem Feld sich bewegenden Elektronen allgemein entwickelt hat. Ein typisches Beispiel seiner Ergebnisse ist ebenfalls in der Fig. 8 eingetragen (Tsd); man erkennt, wenn auch nicht so ausgeprägt, dieselbe Abweichung von Th wie in der Säule. Daß im übrigen die Werte Townsends quantitativ so wenig gut mit den von Hirchert und Seeliger erhaltenen übereinstimmen, kann wohl nicht überraschen. Denn Townsends Ergebnisse wurden nicht nur nach einer ganz anderen Methode (dies allein dürfte natürlich an sich keine Verschiedenheiten bedingen) sondern auch unter ganz anderen Bedingungen erhalten als den in der Säule herrschenden, und zwar unter Bedingungen, die den von der Stoßtheorie vorausgesetzten sich bereits weitgehend anschmiegen. Die Methode Townsends beruht nämlich darauf, daß man ein Bündel von Elektronen in ein homogenes longitudinales Feld hineinschießt und die Verbreiterung des Bündels durch seitliche Diffusion bestimmt. Die nicht ganz einfache rechnerische Verwertung der Meßergebnisse liefert dann das Verhältnis der mittleren kinetischen Energie der Elektronen zur mittleren kinetischen Energie Θ der Gasatome, und zwar in Abhängigkeit von E/p; da Θ bei der Beobachtungstemperatur bekannt ist — bei Zimmertemperatur rund 1/27 Volt — ist damit auch T_- bekannt. Auffallend, aber qualitativ verständlich ist, daß die Ergebnisse von Townsend und von Hirchert und Seeliger auch insofern differieren, als ersterer cet. par. in Argon größere Werte, letztere kleinere Werte als in Neon

finden; man möge dabei beachten daß zwar in Argon wegen der größeren Atommasse der elastische Energieverlust bei jedem Einzelstoß kleiner ist als in Neon, daß dies aber überkompensiert wird, wenn man den Ramsauereffekt mitberücksichtigt, der zu einer beträchtlichen relativen Vergrößerung der Wirkungssphäre in Argon gegen Neon führt. Hingewiesen sei auch darauf, daß in der Säule nach den Erfahrungen von Hirchert und Seeliger Verunreinigungen wahrscheinlich schon in sehr kleinen Mengen die T_- Werte erhöhen, während Townsend z. B. in einem Gemisch von 96 Proz. Argon und 4 Proz. Wasserstoff eine Erniedrigung, und zwar auf fast $^1/_{10}$ gefunden hat. Auch hier ist aber zu bedenken, daß es sich in der Säule und in der von Townsend benutzten Meßkammer um wesentlich verschiedene Versuchsbedingungen handelt. In letzterer spielen Vorgänge, die zwischen den Elektronen und den Gasatomen sich abspielen, die überwiegende Rolle, während in der Säule die Koppelung zwischen dem Elektronenensemble und der Umgebung eine offenbar viel engere ist und vor allem auch die Rohrwand selbst sich an der Einstellung des Gleichgewichtes maßgebend beteiligt. Es wurde darauf im vorhergehenden gelegentlich schon hingewiesen und es wird in Teil II dieses Berichtes noch Gelegenheit sein, darauf eingehender zurückzukommen.

Auf die übrigen wenigen Messungen, die sich auf die Säule beziehen, hier einzugehen, dürfte sich erübrigen, weil die Rohrweite, der Gradient, die Röhrenform, die Gasdichte und andere Versuchsbedingungen entsprechend den in anderen Richtungen liegenden Zielen dieser Arbeiten meist nicht genügend genau angegeben sind. Erwähnt sei nur eine Untersuchung von Dewey (20) an einem Glühkathoden-Quecksilberbogen, die — vgl. die Tabelle — deshalb vielleicht von Interesse ist weil in ihr Elektronentemperaturen bis erheblich über die Resonanzspannung hinaus gefunden wurden.

I (Amp.)	p (mm Hg)	T_- (Volt)
1,6	1,2	3,4
1,7	0,9	4,9
0,36	0,5	5,5
0,36	0,4	6,2

Zur Orientierung sei daran erinnert, daß Langmuir in der Quecksilbersäule stets wesentlich kleinere Werte gefunden hat, so z. B. bei $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg nur 1,2 Volt und selbst bei $7{,}9 \cdot 10^{-4}$ mm Hg nicht mehr als 3,3 Volt.

c) Wiedervereinigung. Ob eine Trägervernichtung durch Wiedervereinigung im freien Gasraum stattfindet, läßt sich auf optischem Weg feststellen. Es muß nämlich, wenn Wiedervereinigungen zwischen freien Elektronen und Ionen stattfinden, die Intensitätsverteilung in den Serienspektren in charakteristischer Weise verschieden sein von der bei reinem Anregungsleuchten und es müssen ferner die Seriengrenzkontinua auftreten; ersterer Effekt besteht im wesentlichen in einem weniger raschen Abfall der Intensität innerhalb der Serien d. h. in einer relativen Intensitätssteigerung der höheren Serienglieder. Da das reine Anregungsleuchten proportional der Zahl der Elektronenstöße, das Wiedervereinigungsleuchten proportional der Zahl der Wiedervereinigungen erfolgt, ist außerdem zu erwarten, daß die Leuchtintensität nicht linear, sondern quadratisch mit der Stromstärke ansteigt. Da Wiedervereinigungen zahlreich nur auftreten bei hohen Trägerdichten, ist zu erwarten, daß mit diesen Kennzeichen eines Wiedervereinigungsleuchtens auch noch eine Reihe anderer Nebeneffekte (Starkeffekt der Serienlinien, Auftreten verbotener Linien) verbunden ist. Alle diese Effekte hat nun in der Tat Krefft (15) in Metalldampf-Edelgasgemischen und z. T. in sehr ausgeprägter Weise gefunden. Das Edelgas spielt dabei wahrscheinlich nur eine sekundäre Rolle und muß nur aus rein experimentellen Gründen (Ermöglichung einer Entladung bei erträglichen Rohrtemperaturen) beigemischt werden. An sich interessant ist die Bildung von Edelgas-Metall-Molekülen, die Krefft und Rompe (15) neuerdings auch optisch nachweisen konnten. Mit der Ausbeute der Ionenbildung, dürften diese Verschiedenheiten kaum etwas zu tun haben. Zum Teil sind sie sicher auf Verschiedenheiten in der Einfangewahrscheinlichkeit und damit auf Termeigenschaften, zurückzuführen, in erster Linie aber wohl einfach auf die verschiedene Größe der Resonanz- und insbesondere der Ionisierungsspannung; denn je größer diese sind, desto höher wird die Elektronentemperatur liegen und desto kleiner wird die Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung sein[1]). Vornehmlich sind es die Metalle mit Dublettserien, bei denen so — und zwar weder an besondere Versuchsbedingungen gebunden noch auch etwa erst bei extremen Entladungsbedingungen hinsichtlich Druck und Stromstärke auftretend — eine Wiedervereinigung im Gasraum zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Bei den Metallen mit Singulett-Triplettserien sind die genannten Effekte viel weniger deutlich, aber naturgemäß (z. B. bei Queck-

1) Ich hatte Gelegenheit, hierüber mit Herrn Krefft zu sprechen, der demnächst über seine Ergebnisse zusammenfassend und eingehend berichten wird.

silber und Magnesium) ebenfalls vorhanden und experimentell aufgefunden.

Quantitativ läßt sich leider aus diesen schönen, allerdings wesentlich termoptisch orientierten Untersuchungen vorläufig kaum etwas schließen. Man kann hier vielleicht etwas weiter kommen auf dem folgenden, von Killian (5) angegebenen, Weg: Die Zahl von positiven Ionen, die in der Volum- und Zeiteinheit erzeugt wird, ist für den Fall reiner Stoßionisation $q = \beta n$. Nun kann man einerseits nach Gl. 8 β berechnen aus der Stoßkonstante γ und der Elektronentemperatur T_-. Wenn man andererseits die Stromdichte j_+ des positiven Wandstromteils messen kann, kennt man die Zahl der Ionen $2R\pi j_+$, die in der Zeiteinheit aus einer Schicht von der Dicke 1 an die Wand strömen. Die Grundgleichung für die Trägerbilanz ist dann

$$R^2\pi q = 2R\pi j_+/e + R^2\pi s/e,$$

wo s die mittlere Zahl von Ionen ist die in der Volum- und Zeiteinheit im Gas verloren gehen. Killian hat nun j_+ direkt gemessen — worüber unten noch einiges zu sagen ist — und hat β aus dem ebenfalls direkt gemessenen T_- in der angegebenen Weise berechnet, und zwar für eine *Hg*-Säule (bei allerdings sehr kleiner Dampfdichte). Eine Unsicherheit mußte dabei insofern in den Kauf genommen werden, als die bisher vorliegenden Bestimmungen der Stoßkonstante γ Werte zwischen 0,20 und $0{,}28 \times p/T_{\text{Gas}}$ geliefert haben. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse von Killian; sie enthält für verschiedene Dampfdrucke p in einem Rohr von 6,2 cm Durchmesser bei 5 Amp. Stromstärke die aus γ und T_- berechnete Ionisation β und die aus dem Wandstrom sich ergebende β'.

p mm *Hg*	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$
β'	41000	25800	13800
β | $\gamma = 0{,}20\, p/T_g$	14600	16900	12600
β | $\gamma = 0{,}28\, p/T_g$	20400	23600	17600

Mit zunehmendem Druck nähern sich die β und β' Werte einander, aber bei den tieferen Drucken sind die aus der Stoßformel berechneten β Werte deutlich kleiner als die aus dem Wandstrom sich ergebenden β' Werte. Der Richtungssinn dieser Abweichung deutet darauf hin, daß es entweder noch andere Ursachen für die Ionisation geben muß außer den in der Berechnung vorausgesetzten direkten einfachen Stößen der Maxwellschen Elektronen (z. B. eine Ionisation durch Nicht-Maxwellsche Elektronen oder eine Stufenionisation) oder auch darauf, daß die Wandströme zu groß gemessen worden sind, wie dies bei Auslösung von Sekundärelektronen aus der Wand (siehe unten) der Fall sein würde. Andererseits zeigt bei höheren Drucken die Übereinstimmung der β und β'-Werte, daß entweder die Stoßberechnung der Ionisation richtig ist und keine merklichen Wiedervereinigungsverluste vorhanden sind, oder daß hier bereits eine merkliche Wiedervereinigung zwar vorhanden ist, aber bei dem Vergleich von β und β' in ihrer Wirkung kompensiert wird durch einen unbeachteten Effekt, wie z. B. wiederum eine Ionisation durch Nicht-Maxwellsche Elektronen oder eine Ionisation in Stufen.

d) Wandströme. Eine direkte Messung der Wandstromdichten wäre von fundamentaler Bedeutung für die Beurteilung der ganzen theoretischen Sachlage. Zunächst ist klar, daß sich die Wandströme an sich einer unmittelbaren elektrischen Messung entziehen, weil sie gleiche Mengen von Elektronen und positiven Ionen an die Wand transportieren. Ob und wie man trotzdem ihnen beikommen kann — abgesehen von energetischen, später noch zu besprechenden Methoden — soll nun diskutiert werden.

Schottky hat bereits darauf hingewiesen, daß man mit vollständig hinreichender Genauigkeit den positiven bzw. negativen Anteil des neutralen (ambipolaren) Diffusionsstromes dem positiven Strom gleich setzen kann, der für hohe negative Wandpotentiale in diese einfließen würde. Es unterscheidet sich dieser Strom nämlich von den gesuchten Anteilen $j_+ = j_-$ des neutralen Diffusionsstromes nur um den Faktor $1 + f_+/f_-$, wo $f_{+,-}$ wieder die Fortschreitungsgeschwindigkeiten der Träger sind und es ist dieser Faktor selbst für die Edelgase nur um etwa 1 Proz. von 1 verschieden. Es liegt nahe, den unipolaren Ionenstrom mit einer Sonde zu messen, die auf so hohem negativen Potential gegen das Raumpotential geladen ist, daß der Strom gesättigt ist, wobei man natürlich die bekannten Vorsichtsmaßregeln beachten, also insbesondere eine Störung des Gleichgewichts in der Entladung durch den Sondenstrom möglichst vermeiden müßte (z. B. durch Verwendung einer dünnen Zylindersonde). Noch besser würde es im Prinzip sein, die Sondencharakteristik aufzunehmen und den Ionenstrom wie üblich linear zu extrapolieren bis zu dem (schwach negativen) Sondenpotential, für das der Sondenstrom gerade durch Null geht.

In der praktischen Durchführung erhebt sich aber leider gegen beide Methoden ein schweres Bedenken. Es ist nämlich dabei implizite vorausgesetzt, daß für hohe negative Sondenpotentiale nur der Ionensättigungsstrom, für das Nullstrompotential nur ein Ionenstrom und ein gleich großer Elektronenstrom einfließt und keine merkliche Emission von Sekundär-

elektronen aus der Sondenoberfläche stattfindet. Wie die Untersuchungen (21) von Penning, Oliphant, Uyterhoeven u. a. gezeigt haben, ist dies aber durchaus nicht der Fall und der sekundäre Elektronenstrom kann unter den in der Säule vorliegenden Bedingungen sogar einen ganz erheblichen Teil (bis zu etwa 50 Proz.) des gesamten Sondenstromes ausmachen. In Betracht kommt eine Auslösung von Elektronen durch Ionenstoß, durch einwandernde metastabile Atome und durch einen Photoeffekt; wie sich diese drei Effekte an der Gesamtwirkung beteiligen, ist von Fall zu Fall verschieden und braucht hier nicht diskutiert zu werden, wo es sich nur um die meßtechnische Seite der Angelegenheit handelt. Eine Trennung des Sekundärstromes von dem eigentlichen, von außen einfließenden Trägerstrom vorzunehmen, ist bisher vergeblich versucht worden, denn auch eine von Uyterhoeven und Harrington angegebene Methode mit einer Art Doppelsonde wird bei Drucken oberhalb von etwa 0,1 mm *Hg* unbrauchbar, vermutlich wegen der störenden Raumladungswirkungen vor der Sonde. Eine andere Methode, die für den Fall brauchbar sein kann, daß es sich um einen Photoeffekt oder eine Auslösung durch metastabile Atome handelt, wird vom Verf. eben ausgeprobt; sie beruht darauf, daß die Sekundäremission nur von der Größe der Sondenoberfläche, der äußere Trägerstrom aber von der Größe der äußeren Raumladungsbegrenzung abhängt. Man muß sich also vorläufig damit zufrieden geben, nach den oben angegebenen Methoden wenigstens obere Grenzwerte für die Wandstromdichte erhalten zu können. Nach unveröffentlichten Messungen von Hirchert in den Edelgasen haben sich so nach der Nullstrommethode z. B. die folgenden, zu einer Orientierung geeigneten Zahlen ergeben für die Wandstromdichte in der Achse (*M*) und an der Rohrwand (*R*) (in mA/cm² bei einem Rohrdurchmesser von 4 cm):

Neon					Argon					Helium				
mm *Hg*	50 m A		250 m A		mm *Hg*	50 m A		300 m A		mm *Hg*	50 m A		250 m A	
	M	*R*	*M*	*R*		*M*	*R*	*M*	*R*		*M*	*R*	*M*	*R*
0,65	1,4	0,36	4,0	1,3	0,5	0,36	0,28	5,6	1,8	0,2	2,2	1,1	4,3	—
11	0,7	< 0,18	2,0	0,6	10	0,25	< 0,18	0,5	< 0,18	0,9	2,9	1,4	11,2	4,6
20	0,3	—	—	—	20	20,18		—	—	2,6	2,0	1,0	9,6	—

e) Stöße zweiter Art. Es war zu vermuten und ist wohl auch schon längst auf Grund optischer Beobachtungen bekannt, daß Stöße zweiter Art zwischen angeregten und normalen Atomen für die Anregung und Ionisation in der Säule eine Rolle spielen können. Unmittelbar hervortreten wird ihre Wirkung allerdings nur in Gasgemischen, und zwar nach der Franckschen Ausbeuteregel offenbar insbesondere dann, wenn die Anregungs- bzw. Ionisierungsspannungen der Stoßpartner nur wenig voneinander verschieden sind. Selbstverständlich wird es sich dabei praktisch stets um Stöße metastabiler angeregter Atome handeln und nur in ganz extremen Fällen wird man vielleicht auch den Stößen nicht metastabiler Zustände eine merkliche Rolle zuschreiben können. Eingehender und systematisch haben Headrick und Duffendack (22) sich mit den durch Stöße zweiter Art verursachten Effekten beschäftigt, und zwar für Gemische von Edelgasen und von Edelgasen mit Quecksilber; man wird aber ihre Schlußfolgerungen ohne weiteres auch auf eine Reihe andere Gemische übertragen können.

Die Effekte, um die es sich hier handelt, sind einerseits eine Änderung des Gradienten, andererseits eine Änderung der spektralen Emission einer Edelgassäule bei Zumischung kleiner Mengen eines anderen Gases von kleinerer Ionisierungs- bzw. Anregungsspannung. In der benutzten Apparatur scheint allerdings mit dem Entladungsrohr ein recht großes Totvolumen (Pumpleitung u. dgl.) in Verbindung gestanden zu haben, so daß der kalte Fülldruck kein quantitatives Maß für die Gasdichte abgeben und die Absolutwerte des Gradienten deshalb mit Vorsicht beurteilt werden müssen; für die hier interessierenden Fragen ist dies jedoch ohne grundsätzliche Bedeutung. Das Wesentliche erkennt man an Hand der folgenden Beispiele: Zumischung von 0,03 Proz. *Hg* zu

He gibt eine Zunahme des Gradienten von 17 auf 18,4 Volt/cm und die Spektren von *He* und *Hg*;
Ne gibt eine Abnahme des Gradienten von 4 auf 2,2 Volt/cm und nur das Spektrum von *Hg*;
Ar gibt eine Zunahme des Gradienten von 3,8 auf 4,5 Volt/cm und nur das Spektrum von *Hg*.

Alle diese Befunde beziehen sich auf ein Rohr von 4,4 cm Durchmesser, einen Fülldruck von 14 mm *Hg* und eine Stromstärke von 40 mA. Bemerkt sei dazu jedoch, daß dem Ref. noch nicht sicher zu sein scheint, wieweit diese Be-

funde im einzelnen richtig sind; denn vorläufig konnten sie nicht alle reproduziert werden. Dies ändert aber nur wenig an den folgenden prinzipiellen Überlegungen.

Zunächst liegt es nahe, generell eine Beeinflussung der Entladung durch das zugemischte Gas zu erklären durch den bekannten Effekt, der darauf beruht, daß die Bahngeschwindigkeiten der Elektronen begrenzt werden durch unelastische Zusammenstöße mit den Zumischungsatomen: Die Elektronen haben dank der sehr großen durch die elastischen Zusammenstöße mit dem Grundgas bedingten Bahnlänge Gelegenheit, auch mit einem der wenigen Zumischungsatome zusammenzustoßen und geben dabei, noch ehe sie die Resonanzspannung des Grundgases haben erreichen können, ihre Energie in einem unelastischen Zusammenstoß ab. Die quantitative Betrachtung stößt wegen der Unkenntnis der Anregungsfunktionen vorläufig noch auf Schwierigkeiten, aber man wird in vielen Fällen auf diesem Weg wenigstens qualitativ eine befriedigende Erklärung der experimentellen Befunde geben können. Auf jeden Fall ist die Wirksamkeit dieses Geschwindigkeitsbegrenzungseffekts aber beschränkt auf nicht zu kleine Beimischungen und kann für die hier zur Diskussion stehenden Beispiele nicht ausreichen. (Nebenbei bemerkt kann man absolut allerdings nur ausrechnen, wieviel Stöße ein Elektron in einem nach Mischungsverhältnis und Druck gegebenen Gasgemisch in einem gegebenen Feld im Bereich der elastischen Stöße mit der Mischungskomponente macht, die die kleinere Resonanzspannung hat und nur in kleiner Menge vorhanden ist und findet dafür auf 1 cm Fortschreitungsweg die Zahl $v/\lambda_- \mu_- G$ bzw. in 1 Sekunde die Zahl v/λ_-.)

Nun gibt es aber nach Headrick und Duffendack noch eine andere Möglichkeit, eine Beeinflussung der Entladung durch eine kleine Zumischung verständlich zu machen, nämlich eben die Wirkung der Stöße zweiter Art. Von den verschiedenen möglichen Reaktionen zwischen den Atomen G des Grundgases und den Atomen Z der Zumischung interessieren mit Rücksicht auf die angeführten Beispiele die nach dem Schema verlaufenden (G' bzw. G^+ angeregtes Atom bzw. Ion des Grundgases, Z', Z^+ bzw. $Z^{+'}$ angeregtes Atom, Ion bzw. angeregtes Ion der Zumischung)

$$\left.\begin{matrix} G' \\ G^+ \end{matrix}\right| + Z = \left|\begin{matrix} Z' \\ Z^+ \\ Z^{+'} \end{matrix}\right. + G + \text{Elektron} + \text{kin. Energie},$$

von denen wiederum nur diejenigen häufig vorkommen werden, bei denen die überschüssige kinetische Energie klein ist. Die Wirkung solcher Reaktionen wird sich ferner, je nach Art der Reaktionsteilnehmer, auf die Ionenerzeugung (Gradient) oder die Lichtemission erstrecken. In den angegebenen Beispielen liegen die Dinge nun folgendermaßen.

Die Reaktion

a) $\underset{16{,}64}{Ne'_m} + Hg = \underset{16{,}62}{Hg^{+'}} + Ne + e + \underset{0{,}02}{\text{kin. Energie}}$

tritt wegen der guten Resonanz sicher mit großer Wahrscheinlichkeit auf. Sie erklärt die Verkleinerung des Gradienten in einem $Ne + Hg$-Gemisch durch die intensive Ionisation, die aus der Energie der metastabilen Ne-Atome geleistet wird. Sie erklärt auch das Zurücktreten des Ne Spektrums, nämlich dadurch, daß die Konzentration der metastabilen Neonatome verkleinert wird. Endlich zeigt der Befund, daß in $He + Hg$-Gemischen kein analoger Effekt vorhanden ist, daß es nicht die Begrenzung der Elektronengeschwindigkeiten, sondern tatsächlich die angenommene Stoßreaktion zweiter Art ist, die man in dem $Ne + Hg$-Gemisch zu einer Deutung heranziehen muß. Zum Verständnis der Beobachtungen in $He + Hg$-Gemischen dienen die Reaktionen

a') $\underset{20{,}51}{He'_m} + Hg = \underset{17{,}85}{Hg^{+'}} + He + e + \underset{1{,}88}{\text{kin. Energie}}$

b) $\underset{24{,}27}{He^+} + Hg = \underset{24{,}20}{Hg^{+'}} + He + e + \underset{0{,}27}{\text{kin. Energie}}$

Zunächst ist die der Reaktion a hier entsprechende Reaktion a' — wobei natürlich stets schon die jeweils günstigsten Kombinationen ausgesucht sind — viel weniger wahrscheinlich als a; die Reaktion b, die an sich ziemlich häufig auftreten dürfte, hat andererseits kaum Bedeutung für die Trägerbilanz. Die geringe Wahrscheinlichkeit der Reaktion b erklärt auch, warum das He-Spektrum durch die Zumischung von Hg nur wenig beeinflußt wird. In Argon endlich kommen die drei Reaktionen in Betracht

c) $\underset{11{,}50}{Ar'_m} + Hg = \underset{10{,}39}{Hg^+} + Ar + e + \underset{1{,}11}{\text{kin. Energie}}$

d) $\underset{11{,}50}{Ar'_m} + Hg = \underset{11{,}36}{Hg'} + Ar + e + \underset{0{,}14}{\text{kin. Energie}}$

b') $\underset{15{,}69}{Ar^+} + Hg = \underset{14{,}75}{Hg^{+'}} + Ar + e + \underset{0{,}94}{\text{kin. Energie}}$

deren relative Wahrscheinlichkeiten wiederum die experimentellen Befunde erklären. Von Interesse ist nun insbesondere, daß man die Erhöhung des Gradienten infolge der Zumischung von Hg zu Ar verstehen kann daraus, daß die Wahrscheinlichkeit von d größer ist als die von c. Denn dies hat zur Folge, daß die Anregungsenergie von Ar_m nicht wie in reinem Argon eine Stufenionisation begünstigt, sondern daß sie

für die Emission des *Hg* (und nicht für die Ionisation des *Hg*) verwendet wird. Die Rolle sehr kleiner Beimischungen wird durch derartige Betrachtungen also sehr plausibel verständlich gemacht, vorausgesetzt, daß die Konzentration der metastabilen Anregungszustände genügend groß ist, was in der Hauptsache für dasselbe Gas auf genügend große Stromdichte hinauskommt.

Literatur.

1) R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **15**, 777, 1914; R. Holm, Physik. Zeitschr. **15**, 782, 1914; W. Schottky, Physik. Zeitschr. **25**, 342, 635, 1924; W. Schottky u. J. v. Issendorff, Zeitschr. f. Phys. **31**, 163, 1925; J. Townsend, Phil. Mag. **11**, 1112, 1931.
2) J. Langmuir, Gen. Electr. Rev. 1924, 449, 538, 616, 762, 812; Zeitschr. f. Phys. **46**, 271, 1927.
3) Vgl. dazu R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **30**, 329, 1929.
4) J. Townsend u. V. A. Bailey, Phil. Mag. **44**, 1033, 1922.
5) T. J. Killian, Phys. Rev. **35**, 1238, 1931.
6) K. T. Compton u. van Voorhis, Phys. Rev. **27**, 724, 1926; K. T. Compton u. J. Langmuir, Rev. of Mod. Phys. **2**, 125ff., 1930.
7) Vgl. R. T. Compton u. J. Langmuir, Rev. of Mod. Phys. **2**, 219ff., 1930.
8) H. Kessel, Zeitschr. f. Phys. **70**, 614, 1931; H. W. Webb u. D. Sinclair, Phys. Rev. **37**, 182, 1931.
9) R. T. Compton, Phys. Rev. **15**, 482, 1920; **20**, 283, 1922; **21**, 207, 1923. — G. Mierdel, Physik. Zeitschr. **28**, 344, 1927, grünes Hdb. XIII, S. 564ff. — M. Zemanski, Phys. Rev. **84**, 213, 1929.
10) J. M. Druyvesteyn, Physica **10**, 61, 1930.
11) J. Langmuir, z. B. Zeitschr. f. Phys. **46**, 271, 1928.
12) L. Tonks u. J. Langmuir, Phys. Rev. **33**, 195, 1929; J. Langmuir, Nat. Acad. Sc. **14**, 627, 1928; R. T. Compton u. J. Langmuir, Rev. of Mod. Phys. **2**, 239ff., 1930.
13) J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **47**, 509, 1928.
14) R. Ladenburg u. H. Kopfermann, Naturwissenschaften **19**, 513, 1931.
15) H. Krefft, Physik. Zeitschr. **32**, 948, 1931. — H. Krefft und R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **73**, 681, 1932.
16) J. S. Townsend, Motion of Electrons (Oxford 1925); Phil. Mag. **9**, 1145, 1930; **11**, 1112, 1931; V. B. Bailey, Phil. Mag. **47**, 379, 1924.
17) Ältere Literatur bei G. Mierdel, Hdb. d. Experimentalphys. Bd. XIII, 2; A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys. **41**, 718; **42**, 763, 1927; P. Johnson, Phil. Mag. **19**, 921, 1930; F. L. Jones, Phil. Mag. **11**, 163, 1931.
18) R. Ladenburg u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. Phys. **48**, 15—61, 192, 1928; **65**, 167, 189, 1930.
19) R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931.
20) J. N. Dewey, Phys. Rev. **32**, 918, 1928.
21) F. M. Penning, Proc. Amst. Acad. **31**, 14, 1927; P. M. Morse u. W. Uyterhoeven, Phys. Rev. **31**, 827, 1928; W. Uyterhoeven, Proc. Nat. Acad. **15**, 32, 1929; M. L. Oliphant, Proc. Roy. Soc. **124**, 228, 1929; W. Uyterhoeven u. M. C. Harrington, Phys. Rev. **35**, 438, 1421, 1930; **36**, 709, 1930; M. L. Oliphant u. P. B. Moon, Proc. Roy. Soc. **127**, 373, 388, 1930.
22) L. B. Headrick u. Duffendack, Phys. Rev. **37**, 736, 1931; vgl. auch H. Krefft, M. Pirani u. R. Rompe, Techn. Wiss. Abhandlg. a. d. Osram Konzern II. S. 24.

(Eingegangen 28. Dezember 1931.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Eine neue Methode zur Messung der Ionenbeweglichkeit.

Von Georg Stetter.

Mit dem Röhrenelektrometer[1]) kann man sehr kleine Ladungsänderungen, z. B. die Aufladung einer isolierten Elektrode durch die Ionen eines einzigen α-Strahls, nicht nur richtig proportional, sondern auch formgetreu wiedergeben; man kann somit auf dem Registrierstreifen den Vorgang der Aufladung zeitlich verfolgen.

Dadurch scheint sich sogleich eine einfache Möglichkeit zu bieten, die spezifische Ionisierung längs der α-Bahn, also gewissermaßen die Braggsche Kurve für den Einzelstrahl zu finden, wenn man nämlich den α-Strahl im elektrischen Felde so legt, daß die Ionen von den verschiedenen Teilen der Bahn nacheinander auf die Auffangelektrode gelangen, z. B. wie in Fig. 1. Nun gibt aber die — vom Röhrenelektrometer registrierte — Aufladekurve nicht nur die auf der Auffangfläche auftreffenden

Fig. 1. Schema einer planparallelen Ionisationskammer mit dem zu messenden α-Strahl.

wahren Ladungen an, sondern auch die von den Ionen dort schon vorher erzeugten Influenzladungen. Die tatsächliche Aufladekurve wird dadurch einigermaßen kompliziert; sie kann

1) Gustav Ortner und Georg Stetter, Zeitschr. f. Phys. **54**, 449, 1929.

wenn man die Ionisation längs der α-Bahn als bekannt voraussetzt, berechnet werden[1]), das Umgekehrte ist aber nicht möglich. Man hilft sich durch Einschaltung eines Gitters vor der Auffangelektrode, das die Influenz der wandernden Ionen auf die letztere verhindert, solange bis die Ionen durch das Gitter durchtreten (Fig. 2). Man kann nunmehr bei geeigneter

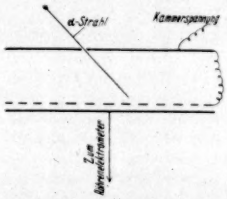


Fig. 2. Die gleiche Kammer mit Gitter (schematisch).

Dimensionierung die restliche Influenz vernachlässigen und erhält aus der registrierten Aufladekurve durch Differentiation die gesuchte Ionisationskurve.

Derartige Versuche wurden im hiesigen Institut von Herrn H. Dannbauer ausgeführt, der noch ausführlicher darüber berichten wird[2]). Eine wesentliche Voraussetzung dafür ist aber noch, daß die Ionen alle die gleiche Geschwindigkeit, bzw. Beweglichkeit haben. Wie genau nun diese Voraussetzung erfüllt ist, darüber schienen mir die bisherigen Angaben in der Literatur keinen genügenden Aufschluß zu bieten. Die Frage wurde deshalb gleich mit einer entsprechend modifizierten Anordnung untersucht. Da die Methode vermutlich von allgemeinerem Interesse ist, soll hier kurz darüber berichtet und einige vorläufige Resultate mitgeteilt werden.

Die verwendete Anordnung (Fig. 3) besteht aus einer Plattenkammer mit Gitter, in die ein α-Strahl parallel zu den Platten, also senkrecht zum Feld, eintritt. Die Ionenkolonne (eines Vorzeichens) wandert somit parallel zu sich selbst gegen das Gitter und nach Durchtritt durch die Löcher sehr rasch (wegen des dort sehr starken Feldes) zum Auffänger. Den Beginn des Vorganges markiert der α-Strahl selbst: er geht nämlich nach Durchlaufen des Plattenkondensators noch in eine kleine seitlich angebrachte Kammer, die von der Hauptkammer durch eine α-durchlässige Metallfolie getrennt ist. Die Aufladung des seitlichen Auffängers erfolgt praktisch momentan und erzeugt auf dem Registrierstreifen einen kleinen scharfen Sprung, der also den Beginn bezeichnet. Beim Auftreffen der Ionen auf dem zentralen Auffänger erfolgt dann der zweite (größere) Ausschlag

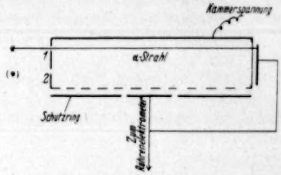


Fig. 3. Doppelkammer zur Messung der Ionenbeweglichkeit.

(Fig. 4). Die Zeit zwischen beiden Ausschlägen ist auf dem Registrierstreifen auszumessen und ergibt die Wanderungszeit der Ionen, aus welcher Geschwindigkeit und Beweglichkeit mit Hilfe der Apparatkonstanten abzuleiten sind. Eine Inhomogenität der Beweglichkeiten tut sich in

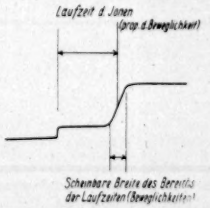


Fig. 4. Beispielsweiser Verlauf einer Registrierung. (Die gemessene Streubreite ist außer einer reellen Streuung der Beweglichkeiten durch die Diffusion und die endliche Einstelldauer bedingt.)

Form und Dauer des zweiten Ausschlages kund, aus dem somit die Verteilung der Beweglichkeiten gewonnen werden kann.

Bei der Auswertung ist folgendes zu berücksichtigen:

1. Die Einstelldauer des Instruments ist nicht unendlich klein, wenn auch in vielen Fällen zu vernachlässigen.

2. Das Feld um die Gitterdrähte ist nicht homogen. Die hieraus sich ergebende Unsicherheit eliminiert man einfach, indem man α-Strahlen in zwei verschiedenen Höhen über dem Auffänger benützt (Öffnungen 1 und 2 in Fig. 3) und die Differenzen bildet.

3. Die Ionenkolonne dehnt sich unterwegs durch Diffusion aus, wodurch die Wanderungszeiten verschieden werden. Diese Streuung durch Diffusion ist nicht zu vernachlässigen, aber leicht in Rechnung zu setzen.

1) G. Stetter, Verh. d. deut. Phys. Ges. **12**, 36, 1931; Näheres wird noch veröffentlicht.

2) Erscheint in den Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung (Wiener Ber.).

Die genaue Auswertung der schon vor längerer Zeit durchgeführten Versuche ist aus äußeren Gründen noch nicht erfolgt, es läßt sich aber jetzt schon folgendes sagen:

I. Die (unter Beachtung von Punkt 2!) gemessenen Beweglichkeiten für positive und negative Ionen unterscheiden sich jedenfalls nicht wesentlich von den bisher angenommenen Zahlen. Es ist aber zu hoffen, daß sie — in Anbetracht der Durchsichtigkeit des Verfahrens — verläßlicher sein werden als die früheren, stark streuenden Angaben.

II. Die wahre Streuung der Beweglichkeiten von sonst gleichartigen Ionen ist sicherlich viel kleiner, als bisher angenommen wurde. Die gemessenen Aufladezeiten sind nämlich zum größten Teil durch die Diffusionsverbreiterung der Ionenkolonne während der Laufzeit zu erklären, so daß, unter Berücksichtigung der Unschärfe der Versuchsbedingungen, für die wahre Breite des Bereichs der Beweglichkeiten nur einige Prozent übrigbleiben (für negative Ionen in feuchter Luft jedenfalls < 10 Proz., für positive < 15 Proz.). Dies ergibt sich insbesondere aus den Messungen bei kleinen Kammerspannungen; für die größten Spannungen (kleinsten Aufladezeiten) ist die Auflösung durch die Einstelldauer des Instruments begrenzt (das Alter der Ionen zu Beginn des Vorganges ist Null, die Laufzeiten bewegen sich bei den verschiedenen Versuchen von 10^{-2} bis 10^{-1} Sekunden).

Es muß hier kurz auf die abweichenden Resultate anderer Autoren eingegangen werden, wobei nur die neuesten Publikationen in Betracht kommen. Dabei wird man im allgemeinen jene Arbeiten günstiger beurteilen dürfen, bei denen sich die größere Homogenität der Beweglichkeiten ergibt. Experimentelle Unzulänglichkeiten können ja sehr leicht eine Verwaschung hervorrufen, aber kaum eine von Natur nicht vorhandene Schärfe vortäuschen.

M. Laporte (Thèses 1927) findet eine sehr breite Verteilung der Beweglichkeiten (über 100 Proz.!, auf den kleinsten Wert bezogen) mit einer Anordnung, deren wesentlicher Teil zwei synchron, aber mit verschiedener Phase rotierende Blenden sind. Inwieweit apparative Einzelheiten an den ausgefallenen Meßwerten schuld sind, läßt sich gerade hier schwer übersehen. Es sei jedoch hingewiesen auf die Feldverzerrung an den Blendenrändern, auf das stark schwankende Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Wiedervereinigung und auf Raumladungseinflüsse. Laporte hat nämlich eine ungewöhnlich hohe Ionendichte (*Po*-Präparat von 28.000 e. st. Einh.!). Schließlich ist merkwürdigerweise der Einfluß der Diffusion in der Feldrichtung — der ganz wesentlich wäre — nicht beachtet worden, obwohl die seitliche Diffusion ausführlich diskutiert wird.

J. Zeleny (Phys. Rev. **34**, 310, 1929) findet mit seiner Methode der Strömung zwischen konaxialen Zylindern eine Verteilung über 45 Proz. bzw. 30 Proz. für positive, bzw. negative Ionen. Auch hier mag die Breite der Versuchsbedingungen noch eine Rolle spielen, wenn auch in Betracht gezogen werden muß, daß es sich bei diesen Versuchen um relativ alte Ionen handelt[1]).

Bei J. L. Hamshere (Proc. Roy. Soc. 127, 298, 1930) ergeben sich bereits wesentlich kleinere Zahlen, die schon mit unseren Resultaten vergleichbar sind, wenn man die angegebene (vielleicht noch etwas unterschätzte) Versuchsbreite in Betracht zieht. Für negative Ionen in feuchter Luft (dies auch bei uns) liest man z. B. aus seiner Darstellung nicht viel mehr als 10 Proz. wahre Streubreite ab. Die Versuche wurden mit Hilfe eines rechteckigen Wechselfeldes ausgeführt.

N. Fontell (Soc. Scient. Fennica **5**, 23, 1931) beschreibt sehr ausführlich eine Untersuchung mit einer Methode, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der unsern hat. Röntgenstrahlen dringen durch einen kurzzeitig (der Zeitpunkt markiert sich elektrisch) geöffneten Schlitz in die Kammer und ionisieren eine dünne Schicht senkrecht zum Feld. Die Ionenschicht wird durch das homogene Feld auf eine Auffangplatte getrieben und nun der Aufladevorgang registriert. Unverständlicherweise wird hinter einem Röhren-Gleichstromverstärker ein träges Spiegelgalvanometer benützt. Um die dadurch bewirkte Verzerrung sucht der Autor durch entsprechende rechnerische Behandlung herumzukommen, was wohl nicht die einfachste, aber immerhin noch eine mögliche Lösung ist. Dagegen vergißt er — und dadurch wird die ganze Arbeit illusorisch —, daß Influenzladungen auf der Auffangplatte entstehen müssen, lange bevor die ersten wahren Ladungen (Ionen) dort ankommen. Es werden somit die Streubreiten viel zu groß gefunden; eine Wiedergabe der Zahlen erübrigt sich.

1) Nach der Niederschrift dieser Mitteilung wurde ich von Herrn Prof. Przibram, dem ich auch für die Orientierung über die übrige Literatur zu Dank verpflichtet bin, auf die letzte Publikation von J. Zeleny, Phys. Rev. **38**, 969, 1931, aufmerksam gemacht. Zeleny findet, daß für die von ihm nunmehr untersuchten ganz jungen Ionen (Alter einige tausendstel Sekunden) die Beweglichkeit homogen ist; die beobachtete Streuung schreibt er zur Gänze Diffusionseffekten zu.

Wien, II. Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 20. Januar 1932.)

Das Verhalten von Zwitterionen und von mehrwertigen Ionen mit weit entfernten Ladungen in Elektrolytlösungen.

Von George Scatchard[1]) und John G. Kirkwood[2]).

Die Moleküle mit weit entfernten Ladungen sind sehr wichtig für die organische und besonders für die biologische Chemie[3]). Meistens enthalten die mehrwertigen organischen Ionen mehrere mehr oder weniger getrennte einzelne Ladungen desselben Zeichens. Seit Adams' Annahme[4]), daß die aliphatischen Aminosäuren Zwitterionen sind, das heißt, daß sie zwei weit getrennte Ladungen von entgegengesetzten Zeichen enthalten, haben sich die Beweise dafür gehäuft. Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß die Eiweißkörper sogar im isoelektrischen Zustand mehrere weit entfernte Ladungen enthalten.

In einer schönen Arbeit hat Bjerrum[5]) gezeigt, daß das Verhalten eines solchen Moleküls sich dem von einzelnen unabhängigen Ionen nähert, sowie die Entfernung sich vergrößert. Bjerrum sagt weiter[6]), daß, wenn die Entfernung der Ladungen e von Null an zunimmt, das Debye-Hückelsche Grenzgesetz sich verändert von $\frac{\varkappa}{2D}\left|\sum e\right|^2$ nach $\frac{\varkappa}{2D}\sum e^2$.

Den ersten Schluß Bjerrums bestätigen wir, den zweiten dagegen nicht. Wir finden, daß der Effekt der Entfernung sich mit der Konzentration des Elektrolyts ändert und sogar so, daß das Grenzgesetz weder von der Entfernung der Ladungen noch von der Form des Moleküls, sondern nur von der Gesamtladung abhängt. Die Wirkung eines Zwitterions ist also in verdünnten Lösungen nicht der Wurzel der Konzentration, sondern der Konzentration selbst proportional, und irgendein mehrwertiges Ion verhält sich ungefähr so wie ein kugelsymmetrisches Ion, dessen Durchmesser von der Ladungstrennung, sowie von der Molekülgröße abhängt.

Diese Schlüsse kann man aus der Debyeschen Annahme der Ionenatmosphäre fast sofort ziehen. In verdünnten Lösungen wirken die übrigen Ionen auf ein kugelsymmetrisches Ion von der Ladung e ebenso wie eine über eine Kugel vom Halbdurchmesser $1/\varkappa$ symmetrisch ausgebreitete Ladung $-e$. Deshalb nennt Debye $1/\varkappa$ die Dicke der Ionenatmosphäre. $1/\varkappa$ ist gegeben durch die Gleichung:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum_j c_j z_j^2 .$$

Dabei ist D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, c_j die Zahl der Ionen im cm^3 von der Wertigkeit z_j, k die Boltzmannsche Konstante, T die Temperatur und ε die Protonenladung. Die Wirkung der Ladungsentfernung muß von ihrem Verhältnis zu dieser Dicke abhängen. Ist der Abstand, verglichen mit $1/\varkappa$, sehr groß, so wirken die Ladungen unabhängig voneinander; wenn aber der Abstand relativ klein ist, so wirken die Ladungen so, als ob sie in einem Punkt konzentriert wären. Da $\varkappa$ der Wurzel der Konzentration proportional ist, so ist $1/\varkappa$ bei der Konzentration Null unendlich groß und deshalb sehr groß gegen irgendeine endliche Entfernung der Ladungen. In wäßrigen Lösungen ist $1/\varkappa$ ungefähr $3 \cdot 10^{-8}$ cm/$\sqrt{\mu}$, wobei μ die Ionenstärke ist. Die Entfernung der Ladungen kann also nur für Riesenmoleküle groß gegen $1/\varkappa$ in verdünnten Lösungen sein.

Man sieht auch physikalisch, daß die Anordnung der Ladungen in den übrigen Molekülen das Grenzgesetz nicht beeinflussen kann. Das Potential irgendeines Ions, sogar eines symmetrischen, sollte in der Tat von der Ladungstrennung der übrigen Ionen abhängen, aber nicht im Konzentrationsgebiete, worin $1/\varkappa$ sehr groß gegen diese Trennung ist.

Man kann die Methode von Debye und Hückel auf die Untersuchung der Verteilung von Ionen in der Nähe irgendeines Moleküls anwenden, das sich in einer Lösung symmetrischer Ionen befindet, sofern die rein elektrostatischen Kräfte für diese Verteilung maßgebend sind. Für unsere Zwecke wird das Molekül durch eine Fläche S von willkürlicher Gestalt charakterisiert, innerhalb deren kein in der Lösung vorhandenes Ion eindringen kann, und außerhalb deren nur die Coulombschen Kräfte maßgebend sind, sowie durch eine Reihe von Ladungen $e_1, \ldots e_m$, die auf beliebige Weise innerhalb dieser Fläche angeordnet sind.

1) Massachusetts Institute of Technology; Guggenheim Fellow, z. Z. Physikal. Inst. Leipzig.
2) International Research Fellow, z. Z. Physikal. Inst. Leipzig.

3) An diesem Problem wurden wir durch unseren Freund Professor E. J. Cohn, Harvard Medical School, und seinen Mitarbeitern im Laboratory of Physical Chemistry interessiert in Zusammenhang mit dessen Untersuchungen über das Verhalten von Aminosäuren und Eiweißkörpern. Den Vergleich der Experimente mit der von uns gegebenen Theorie überlassen wir den Veröffentlichungen jenes Laboratoriums. Zusammenfassende Berichte über dessen Arbeiten siehe: E. J. Cohn, Erg. Physiol. **33**, 828—841, 1931, sowie Naturwissenschaften März 1932 (im Druck).

4) E. Q. Adams, Jour. Amer. Chem. Soc. **38**, 1503, 1916.

5) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. **104**, 147, 1923.

6) N. Bjerrum, ibid. **108**, 82, 1924.

Ist ψ das mittlere elektrostatische Potential in der Nähe dieses Moleküls, außerhalb der Grenzfläche S, so können wir nach Debye und Hückel näherungsweise schreiben

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = 0. \tag{1}$$

Wegen der Linearität der Gleichung (1) können wir schreiben

$$\psi = \sum_{j=1}^{m} \psi_j, \tag{2}$$

wobei ψ_j das von der Ladung e_j entstehende Potential bedeutet. Wählen wir ein Koordinatensystem $[r_j, \vartheta_j, \varphi_j]$ mit Ursprung in der Ladung e_j, und machen wir ferner den Ansatz

$$\psi_j = R(r_j)\,\Theta(\vartheta_j)\,\Phi(\varphi_j), \tag{3}$$

so erhalten wir aus Gleichung (1)

$$\Theta = P_n^p(\cos\vartheta_j);\quad \Phi = e^{-ip\varphi_j},\quad n \geq p \geq -n$$

wo $P_n^p(\cos\vartheta_j)$ die zugeordnete Kugelfunktion bedeutet, und R der folgenden Differentialgleichung genügt:

$$\frac{d^2R}{dr_j^2} + \frac{2}{r_j}\frac{dR}{dr_j} - \left[\varkappa^2 + \frac{n(n+1)}{r_j^2}\right]R = 0. \tag{4}$$

Die physikalische Bedeutung dieses Potentials besteht darin, daß es aus der Punktladung e_j und einer Serie von Multipolmomenten entsteht, deren elektrische Schwerpunkte mit e zusammenfallen.

Innerhalb der Fläche S muß das Potential ψ' der Laplaceschen Gleichung

$$\Delta\psi' = 0 \tag{8}$$

genügen. Hier können wir auch schreiben

$$\psi' = \sum_{j=1}^{m} \psi_j',$$

und wir erkennen physikalisch, daß jedes ψ_j' die folgende Form haben muß

$$\psi_j' = \frac{e_j}{Dr_j} + \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{p=-n}^{+n} B_j(n,p)\, r_j^n\, P_n^p(\cos\vartheta_j)\, e^{ip\varphi_j}. \tag{9}$$

Die Koeffizienten $A_j(n,p)$ und $B_j(n,p)$ sind durch die folgenden Randbedingungen zu bestimmen: nämlich 1. die Potentiale ψ und ψ', sowie die normalen Komponenten ihrer Gradienten sollen sich auf der Grenzfläche S stetig anschließen, da keine Ladungsverteilung auf dieser Fläche möglich ist; 2. beide Potentiale sollen bei $\varkappa = 0$ in die folgende Form übergehen

$$\psi_0 = \psi_0' = \sum_{j=1}^{m} \frac{e_j}{Dr_j}. \tag{10}$$

Die Bestimmung der Koeffizienten wird im allgemeinen Falle sehr umständlich. Wenn man aber die Potentiale nach Potenzen von $\varkappa$ entwickelt, kann man beweisen, daß der Koeffizient der ersten Potenz von $\varkappa$ weder von der Form der Grenzfläche noch von der Anordnung der

Diese Gleichung hat die folgenden Lösungen

$$\frac{e^{-\varkappa r_j}}{r_j^{n+1}} L_n(\varkappa r_j) \text{ und } \frac{e^{+\varkappa r_j}}{r_j^{n+1}} K_n(\varkappa r_j), \tag{5}$$

wo

$$L_n(\varkappa r_j) = \sum_{l=0}^{n} a_l (\varkappa r_j)^l;$$

$$K_n(\varkappa r_j) = \sum_{l=0}^{n} a_l (-\varkappa r_j)^l;$$

mit der Rekursionsformel

$$a_l = \frac{2}{l}\,\frac{n-l+1}{2n-l+1}\,a_{l-1}. \tag{6}$$

Von diesen Lösungen genügt nur die erste der Randbedingung

$$\psi_{(\infty)} = 0.$$

Lösungen von Gleichung (1), die dieser Randbedingung genügen, lassen sich folgendermaßen darstellen

$$\psi_j = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{p=-n}^{+n} A_j(n,p)\,\frac{e^{-\varkappa r_j}}{r_j^{n+1}}\, L_n(\varkappa r_j)\, P_n^p(\cos\vartheta_j)\, e^{ip\varphi_j}. \tag{7}$$

Ladungen abhängt, sondern nur von der gesamten Ladung des Moleküls. Die Glieder, die höhere Potenzen von $\varkappa$ enthalten, zeigen sich jedoch gegen die Form der Grenzfläche empfindlich. Wir gehen hier nicht weiter in der allgemeinen Behandlung, sondern begnügen uns mit den vorhergehenden physikalischen Überlegungen.

Wir betrachten jetzt ein einfaches zwei

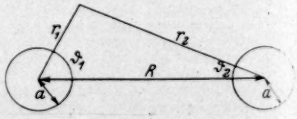


Fig. 1.

Ladungen enthaltendes Modell näher, und zwar dasjenige, das zwei unabhängigen Ionen am

ähnlichsten ist. Betrachten wir zwei Kugeln mit gleichem Radius a, deren Zentren durch einen festen Abstand R getrennt werden. In der ersten Kugel soll eine Ladung $z\varepsilon$ kugelsymmetrisch verteilt werden, und in der zweiten eine Ladung $w\,z\,\varepsilon$. Dabei ist $w = \pm 1$. Wenn w den Wert $+1$ annimmt, entspricht das System einem zweiwertigen Ion, und wenn w den Wert -1 hat, stellt es ein Zwitterion dar. Nehmen wir an, daß das System sich in einer Elektrolytlösung befindet, und wählen wir den Radius a auf solche Weise, daß kein in der Lösung liegendes Ion in die zwei Kugeln eindringen kann, so können wir die vorangehenden Überlegungen auf unser Modell anwenden. Wenn R genügend groß gegen a ist, lassen sich die Grenzbedingungen in guter Näherung erfüllen, wenn wir nur die ersten Glieder der Potentiale (7) und (9) berücksichtigen. Es kommen hier nur die ersten drei Glieder zur Betrachtung. Wir schreiben also nach Gleichung (2), (6), (7) und (9) mit Berücksichtigung der Symmetrie des Systems

$$\begin{aligned}\psi = e^{-\varkappa r_1}\left\{\frac{A_0}{r_1} + A_1\frac{1+\varkappa r_1}{r_1^2}\cos\vartheta_1 + A_2\frac{1+\varkappa r_1+\varkappa^2 r_1^2/3}{r_1^3}(3\cos^2\vartheta_1 - 1)\right\}\\ + w e^{-\varkappa r_2}\left\{\frac{A_0}{r_2} + A_2\frac{1+\varkappa r_2}{r_2^2}\cos\vartheta_2 + A_2\frac{1+\varkappa r_2+\varkappa^2 r_2^2/3}{r_2^3}(3\cos^2\vartheta_2 - 1)\right\}\end{aligned} \tag{11}$$

$$\psi_1 = \frac{z\varepsilon}{Dr_1} + B_{01} + B_{11} r_1\cos\vartheta_1 + B_{21} r_1^2(3\cos^2\vartheta_1 - 1) \tag{12}$$

$$\psi_2 = \frac{w z\varepsilon}{Dr_2} + B_{02} + B_{12} r_2\cos\vartheta_2 + B_{22} r_2^2(3\cos^2\vartheta_2 - 1), \tag{13}$$

wobei ψ in der äußeren Lösung, ψ_1 in der ersten Kugel und ψ_2 in der zweiten Kugel gilt. Dabei bedeutet r_1 den Abstand des betreffenden Punkts vom Zentrum der ersten Kugel und r_2 den Abstand vom Zentrum der zweiten, während ϑ_1 bzw. ϑ_2 die Winkel bedeuten, die r_1 bzw. r_2 mit R bilden.

Auf der Oberfläche der ersten Kugel gilt

$$r_2 = (r_1^2 + R^2 - 2Rr_1\cos\vartheta_1)^{1/2}; \quad \cos\vartheta_2 = \frac{R - r_1\cos\vartheta_1}{r_2}. \tag{14}$$

Wir können also auf dieser Fläche die Funktionen von r_2 und ϑ_2, die im Potential ψ auftreten, nach Potenzen von r_1/R entwickeln. Nachdem diese Entwicklung durchgeführt ist, sorgen wir dafür, daß die Koeffizienten jeder in den Potentialen auftretenden Potenz von $\cos\vartheta_1$ den Grenzbedingungen 1. und 2. unabhängig genügen. Dabei werden diese Bedingungen auf der Kugelfläche überall erfüllt[1]). Endlich erhalten wir

$$\begin{aligned}A_0 &= \frac{z\varepsilon}{D}\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a - w\varkappa^2 a^3 e^{-\varkappa(R-a)}/3R}; \quad A_1 = A_2 = 0\\ B_{01} &= \frac{z\varepsilon}{D}\frac{-\varkappa + \frac{w}{R}\left\{e^{-\varkappa(R-a)}\left|1+\varkappa^2 a^2\left(\frac{1}{2}+\frac{wa}{3R}\right)\right| - 1 - \varkappa a\right\}}{1+\varkappa a - w\varkappa^2 a^3 e^{-\varkappa(R-a)}/3R}\\ B_{11} &= \frac{z\varepsilon}{D}\frac{w}{R^2}\frac{(1+\varkappa R)e^{-\varkappa(R-a)}}{1+\varkappa a - w\varkappa^2 a^3 e^{-\varkappa(R-a)}/3R}\\ B_{21} &= \frac{z\varepsilon}{D}\frac{w}{2R^3}\frac{(1+\varkappa R+\varkappa^2 R^2/3)e^{-\varkappa(R-a)}}{1+\varkappa a - w\varkappa^2 a^3 e^{-\varkappa(R-a)}/3R}.\end{aligned} \tag{15}$$

Aus der Form der Koeffizienten B sollte man erwarten, daß das Potential ψ_1 überall in der ersten Kugel gut konvergiert, wenn a/R klein ist.

Da die Ladung $z\varepsilon$ mit Kugelsymmetrie innerhalb der Kugel (1) verteilt ist, liefern die Glieder $B_{11}\cos\vartheta_1$ und $B_{21}(3\cos^2\vartheta_1 - 1)$ des Potentials ψ_1 keinen Beitrag zu der Energie dieser Ladung, weil die Mittelwerte von $\cos\vartheta_1$ sowie $(3\cos^2\vartheta_1 - 1)$ auf irgendeiner Kugel Null sind. Wir brauchen also nur B_{01} und B_{02} zu betrachten, um die elektrische Energie des Systems abzuschätzen, die von der Anwesenheit der anderen Ionen abhängt. Man findet ohne Mühe, daß der Koeffizient B_{02} einfach $B_{01}\,w$ ist.

1) Wenn man den Einfluß aller Multipolglieder vernachlässigt, erhält man eine erste etwas grobere Näherung, wobei das gesamte Potential einfach gleich der Summe der Potentiale zweier unabhängiger Ionen ist. Dann lautet es so:

$$A_0 = \frac{z\varepsilon}{D}\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}$$

$$B_{01} = \frac{z\varepsilon}{D}\frac{-\varkappa + \frac{w}{R}\left(e^{-\varkappa(R-a)} - 1 - \varkappa a\right)}{1+\varkappa a}.$$

Nach dem Güntelberg-Müllerschen Ladungsprozeß ergibt sich der elektrostatische Beitrag μ_e zu dem chemischen Potential unseres Moleküls,

$$\mu_e = -\frac{z^2\varepsilon^2}{D}\,\frac{\varkappa - \frac{w}{R}\left|e^{-\varkappa(R-a)}\left|1+\varkappa^2 a^2\left(\frac{1}{2}+\frac{w\,a}{3\,R}\right)\right| - 1 - \varkappa a\right|}{1+\varkappa a - \varkappa^2 w\,a^3 e^{-\varkappa(R-a)}/3\,R} \qquad (16)$$

Bei kleinem $\varkappa$ können wir diesen Ausdruck nach Potenzen von $\varkappa$ entwickeln. Das erste Glied dieser Reihe lautet

$$\mu_e = k\,T\log\gamma_e = -\frac{z^2\varepsilon^2}{D}\,\varkappa\left(1+w\right). \qquad (17)$$

Wenn $w = +1$, entspricht unser Modell einem Ion mit der Valenz $z_0 = 2\,z$, und Gleichung (17) geht über in

$$\mu_e = k\,T\log\gamma_e = -\frac{z_0^2\,\varepsilon^2}{2\,D}\,\varkappa, \qquad (18)$$

Diese Beziehung zeigt sich identisch mit dem gewöhnlichen Debye-Hückelschen Grenzgesetz und hängt nicht von der Entfernung der Kugeln ab.

Wenn $w = -1$, was einem Zwitterion entspricht, verschwindet das Glied, das von $\varkappa$ abhängt. In diesem Falle fängt das Grenzgesetz mit $\varkappa^2$ an, d. h. mit der ersten Potenz der Konzentration, wie bei gewöhnlichen Nichtelektrolyten. Um das Verhalten eines Zwitterions in konzentrierteren Elektrolytlösungen besser vor Augen zu halten, haben wir das Verhältnis des aus Gleichung (16) gerechneten Wertes von μ_e oder $k\,T\log\gamma_e$ zu dem den zwei unabhängigen Ionen entsprechenden Wert $-\frac{z^2\varepsilon^2}{D}\,\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}$ ausgerechnet. Wir haben dieses Verhältnis für verschiedene Werte von R/a als Funktion von $\varkappa a$

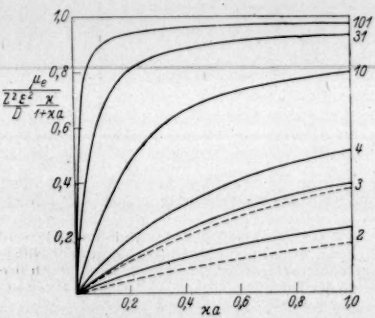


Fig. 2.

in Fig. 2 aufgetragen. Dabei ist daran zu erinnern, daß in wäßrigen Lösungen, wenn a den wahrscheinlichen Wert $3\cdot10^{-8}$ cm hat, $\varkappa a$ der Quadratwurzel der Ionenstärke gleicht, und daß es immer dieser proportional ist. Man sieht, daß ein Zwitterion sich in verdünnten Lösungen gar nicht wie zwei unabhängige Ionen verhält, und daß sich das Verhältnis mit zunehmender Konzentration stark verändert bis es sogar fast eins ist, obwohl für mäßige Entfernungen die entsprechenden Konzentrationen groß sind. Die gestrichelten Linien in Fig. 2 entsprechen der ersten Näherung (s. Anmerkung Seite 299). Für größere Entfernungen genügt diese Näherung so gut, daß der Unterschied von der dritten Annäherung in diesem Bild nicht sichtbar ist.

Nach unserem Modell verhält sich ein mehrwertiges Ion mit getrennten Ladungen nicht wie zwei einzelne Ionen, sondern vielmehr — obwohl nicht genau so — wie ein kugelsymmetrisches Ion, dessen Durchmesser mit R sowie mit a zunimmt. In erster Näherung ist sein chemisches Potential gleich dem eines gleichwertigen Ions mit der ganzen Ladung innerhalb einer Kugel vom Halbmesser a minus demjenigen eines Zwitterions derselben Ladungstrennung R. Die Veränderung der dritten Annäherung für ein mehrwertiges Ion ist ungefähr eineinhalbmal so groß als für ein Zwitterion.

Das hier beschriebene Modell ist nur als schematisch anzusehen. Wir glauben nicht, daß die Dimensionen wirklicher mehrwertiger Ionen oder Zwitterionen aus unseren Formeln für das chemische Potential berechnet werden können. Es sind nicht nur die Ladungskonfiguration und die Form eines solchen Moleküls viel komplizierter als unser einfaches Vorbild, sondern, außer dem zu der ersten Potenz von $\varkappa$ proportionalen Glied, sind die anderen Wechselwirkungen (gewöhnliche van der Waalssche Kräfte) derselben Größenordnung wie die reine elektrostatische Wechselwirkung. Wir glauben immerhin, daß unsere Darstellung den allgemeinen Charakter des Verhaltens solcher Molekeln wiedergibt. Wir glauben auch an die allgemeine Gültigkeit des Schlusses, daß das zu $\varkappa$ proportionale Glied des chemischen Potentials weder von der gegenseitigen Entfernung der Ladungen noch von der Form des Moleküls, sondern nur von der Gesamtladung abhängt.

(Eingegangen 27. Januar 1932.)

Zur Wahl der Basis für die Atomgewichte.

Von Stefan Meyer.

In letzter Zeit wurde die Frage nach der besten Grundlage für die Atomgewichte mehrfach besprochen[1] [2]). Man hat bekanntlich neben $O = 16{,}00000$ (für das Mischelement aus ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O) insbesondere, weil die Astonsche Massenspektroskopie $^{16}O = 16{,}00000$ zur Basis hat und von ihm die besten Atomgewichtsdaten stammen, letzteres speziell für Atomstrukturfragen in den Vordergrund gerückt[3]). F. W. Aston selbst[1]) vertritt die Ansicht, daß bei dem heutigen Stande der Meßgenauigkeit für die Atomgewichte noch kein Grund vorhanden sei für die chemische Praxis von $O = 16$ abzugehen, während für physikalische Probleme ^{16}O die bessere Grundlage ist.

Tatsächlich besteht ja ein ernster Widerspruch darin, daß massenspektrographisch für $^{16}O = 16$ als Basis der Wert $H = 1{,}00778$ gewonnen wurde und andererseits die besten chemischen Angaben für die Bezugsgröße des Mischelementes $O = 16$ ebenfalls praktisch identisch $H = 1{,}00777$ liefern.

Setzen wir das Verbindungsgewicht von $O = 16{,}0017$ nach H. D. Babcock und S. M. Naudé[4]) demnach a) den Faktor 1,00011 gegenüber der Basis ^{16}O oder b) nach R. Mecke und W. H. Childs[5]) $O = 16{,}0035$ entsprechend dem Faktor 1,00022, so würde aus dem chemisch bestimmten Wert

$H_{\text{chem.}} = 1{,}00777$	a) $H_{\text{mass.}}$	$= 1{,}00788$
	b) $H_{\text{mass.}}$	$= 1{,}00799$
für $H_{\text{chem.}} = 1{,}0078$	a) $H_{\text{mass.}}$	$= 1{,}00791$
	b) $H_{\text{mass.}}$	$= 1{,}00802$

oder umgekehrt folgt, wenn

$H_{\text{mass.}} = 1{,}00778$ gilt,	a) $H_{\text{chem.}}$	$= 1{,}00767$;
	b) $H_{\text{chem.}}$	$= 1{,}00756$
bzw. $H_{\text{mass.}} = 1{,}0078$	a) $H_{\text{chem.}}$	$= 1{,}00769$;
	b) $H_{\text{chem.}}$	$= 1{,}00758$.

Solange diese Unstimmigkeit nicht bereinigt ist, muß man wohl F. W. Aston darin zustimmen, daß für den chemischen Gebrauch ein Abgehen von der bisherigen Basis $O = 16$ verfrüht wäre.

Freilich auf die Dauer kann dies nicht so bleiben und insbesondere die Mitteilung von R. Mecke[2]) sowie von R. T. Birge und D. H. Menzel[6]) über die mangelnde Konstanz des Verhältnisses $^{16}O : ^{18}O$ ist ein Argument gegen die Aufrechterhaltung von $O = 16$ als Fundament. Deshalb mußte auch die Frage behandelt werden, ob nicht neuerlich vorteilhaft $H = 1{,}00000$ zugrunde gelegt werden soll[7]) [8]) [9]) [10]), nachdem das Proton als Baustein aller Elemente anerkannt wird; oder $He = 4{,}00000$, dessen Kern ($= \alpha$-)Teilchen beim Aufbau der Grundstoffe eine maßgebliche Rolle zu spielen scheint[8]) [9]) [10]) [11]).

Betreffs des Wasserstoffes wurde nun kürzlich von H. C. Urey, F. G. Brichwede und G. M. Murphy[12]) auch noch auf die Möglichkeit der Existenz von ^2H (zweiprotonigem Wasserstoffkern) und von ^3H (dreiprotonigem Wasserstoffkern) hingewiesen. Wenn deren Existenz gesichert wird, was zur Klärung obiger Unstimmigkeit dienen könnte, so entfallen natürlich die Vorteile der Basiswahl $H = 1$ gegenüber $O = 16$.

Demnach erschiene $He = 4{,}00000$ geeigneter, solange für den Heliumkern keine Isotope aufgefunden werden. (Die seinerzeit für möglich gehaltene Existenz von ^3He ist bisher nicht gesichert worden[13]).)

Eine ziffernmäßige Systematik für den Aufbau der Elemente mit kleinen Protonenzahlen (P) und den Kernladungszahlen (N) aus α-Teilchen der Masse $M = 4$ und Ladung $L = 2$, aus Protonen (π) der Masse $M = 1$ und $L = 1$ und aus neutralisierten Protonen (π') beziehungsweise Neutronen mit $M = 1$ und $L = 0$ ergibt umstehende Tabelle.

Gibt es tatsächlich die Stoffe ^2H und ^3H, so müßte wohl auch mit der Möglichkeit der Existenz von ^5He gerechnet werden. Die Basiswahl von $He = 4{,}00000$ wäre demnach nur dann von ernstem Vorteil, wenn von diesem ^5He neben ^4He nur so wenig (weniger als 10^{-5}) vorkommen dürfte, daß noch in der fünften Dezimale dies für das Verbindungsgewicht nicht zur Geltung käme.

Bereits l. c.[9]) wurde darauf hingewiesen, daß bei einer solchen Systematik die π-Werte mit den Wertigkeiten der Elemente parallel laufen und es wurden die fettgedruckten Werte als die wahrscheinlichsten angesehen. Natürlich sind aber

1) F. W. Aston, Nature **128**, 731, 1931.
2) R. Mecke, Physik. Zeitschr. **33**, 49, 1932.
3) Vgl. Physik. Zeitschr. **32**, 570, 1931.
4) H. D. Babcock, Phys. Rev. (2) **34**, 540, 1929; S. M. Naudé, Phys. Rev. (2), **36**, 333, 1930.
5) R. Mecke und W. H. Childs, Zeitschr. f. Phys. **68**, 362, 1931.
6) R. T. Birge und D. H. Menzel, Phys. Rev. (2), **37**, 1669, 1931.
7) L. Strum, Zeitschr. f. Phys. **50**, 555, 1928.
8) St. Meyer, Naturwiss. **15**, 623, 1927; Scientia, S. 89, 1928.
9) St. Meyer, Wien. Ber. IIa, **138**, 431, 1929.
10) F. G. Houtermans, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. IX, 186, 1930.
11) G. Gamow (deutsch von C. u. F. Houtermans), Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität, S. 2 und 16, 1932.
12) H. C. Urey, F. G. Brichwede und G. M. Murphy, angezeigt, Nature **129**, 101, 1932.
13) Im folgenden Schema gehörte zu ^3He . . . $P = 3$; $N = 2$; $\alpha = 0$; $\pi = 2$; $\pi' = 1$.

Symbol	P	N	a	$(M=4;\ L=2)$	π	$(M=1;\ L=1)$	π'	$(M=1;\ L=0)$
H	1	1		0		1		0
(^2H)	2	1		0		1		1
(^3H)	3	1		0		1		2
He	4	2	1		0		0	
(^5He)	5	2	1		0		1	
Li	6	3	1		1		1	
Li	7	3	1		1		2	
Be	8	4	1	oder 2	2	oder 0	2	oder 0
Be	9	4	1	2	2	0	3	1
B	10	5	1	2	3	1	3	1
B	11	5	1	2	3	1	4	2
C	12	6	1	2 oder 3	4	2 oder 0	4	2 oder 0
C	13	6	1	2 3	4	2 0	5	3 1
N	14	7	1	**2** 3	5	**3** 1	5	**3** 1
N	15	7	1	**2** 3	5	**3** 1	6	**4** 2
O	16	8	1	2 **3** oder 4	6	4 2 oder 0	6	4 2 oder 0
O	17	8	1	2 **3** 4	6	4 2 0	7	5 **3** 1
O	18	8	1	2 **3** 4	6	4 2 0	8	6 **4** 2
F	19	9	1	2 3 **4**	7	5 3 **1**	8	6 4 **2**

keine Beweise dafür erbracht, daß tatsächlich im Kern von *Li* an überhaupt ein vorgebildetes α-Teilchen, oder von *Be* aufwärts zunächst nur ein vorgebildeter α-Kern enthalten sei. Aber ebensowenig gibt es einen Beweis dafür, daß so viele α-Kerne in den Atomen vorhanden seien, als die Zahl 4 in den Atomgewichten enthalten ist, wie dies von G. Gamow l. c. S. 16f. u. 31 und anderen Autoren trotz der von G. Gamow l. c. S. 2 selbst geäußerten Bedenken meist geschieht. Daß die nahe erfüllte Ganzzahligkeit vieler Atomgewichte der Type $4n$ auch andere Ursachen haben könne als die einfache Zusammenlegung von α-Teilchen, z. B. in proportionalen Packungseffekten für Anordnungen von 4 oder 8 oder 12 Protonen usw., wurde öfters gesagt[14]). Ferner wurde betont, daß die Energie kerntreffender α-Teilchen aus *RaC'* oder *ThC'* wesentlich größer ist als diejenige, die aus den kleinen Massenschrumpfungen z. B. bei *C* oder *O* für den Zusammenhalt von nur aus α-Kernen aufgebaut gedachten derartigen Stoffen sich berechnen läßt, so daß zu erwarten wäre, daß bei solchem Aufbau *C*- oder *O*-Atome bei Beschießung mit α-Teilchen von *RaC'* oder *ThC'* in ihre Heliumteilchen zerlegt werden könnten, was bisher nicht beobachtet wurde.

Solange unsere Kenntnis über den wahren Aufbau der Elementenkerne nicht besser gesichert ist, folgt wohl aus dem Gesagten, daß ebenso wie gegen die Basis $O = 16$ auch gegen die Wahl von $H = 1$ sich Bedenken erheben lassen, wenn die Frage der Zusammensetzung aus Isotopen noch offen ist und daß auch für *He* keine Gewähr besteht, daß nicht durch ein noch unbekanntes Isotop Störungen auftreten könnten.

14) Vgl. z. B. St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität, bei B. G. Teubner, II. Aufl. 1927, S. 542.

Demgemäß scheint ganz im Sinne F. W. Astons und R. Meckes die Wahl von $^{16}O = 16{,}00000$ zur Zeit am vorteilhaftesten.

Wien, Institut für Radiumforschung. 25. Januar 1932.

(Eingegangen 1. Februar 1932.)

Über eine optische Methode zur Bestimmung von Dampfdichten.

Von H. A. Stuart und Max Weiß.

(Vorläufige Mitteilung.)

Zur genauen Bestimmung molekularer Konstanten wie des elektrischen Momentes, der mittleren optischen und elektrostatischen Polarisierbarkeit und des optischen Polarisationsellipsoides eines Moleküls ist eine genaue Dichtebestimmung des untersuchten Dampfes unbedingt erforderlich. Zuverlässige Dampfdichtebestimmungen mit einer Genauigkeit von einem Tausendstel, etwa nach einer der verbesserten Dumas'schen Methoden sind bei höher siedenden Substanzen sehr schwierig und zeitraubend, so daß Messungen, die auf eine solche Genauigkeit Anspruch erheben können, fast ganz fehlen[1]).

Es sei daher auf eine Methode hingewiesen, die es gestattet, aus optischen Daten, nämlich Mes-

1) Über einige genaue Messungen an Benzol, Nitrobenzol, Äthyläther usw. vgl. A. Eucken und L. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 5, 452, 1929.

	Äthyläther	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Wasser	Kohlensäure $R\ (\lambda = 546\ \mu\mu)$	
	R_D	R_D	R_D	$R\ (\lambda = 546\ \mu\mu)$	Dampfdichte	Molekularrefraktion
Dampf	22,7	27,2[1]	26,8[1]	3,75[1]	0,001977	$6{,}68_3$
Flüssigkeit	22,4	26,18	26,5	3,72	0,115	6,68
					0,712	6,62
					0,809	6,68

sungen des Brechungsindex, durch eine einzige Meßreihe die Dichte des Dampfes als Funktion des Druckes bis zu 2 Atmosphären bei konstanter Temperatur, also auch die Isothermen des Dampfes, rasch und auf ein Tausendstel genau zu bestimmen. Die Methode besitzt (s. w. u.) außerdem noch den weiteren großen Vorteil, daß Adsorptionseffekte und Verunreinigungen im Gegensatz zu den sonstigen Methoden die Genauigkeit des Resultats praktisch nicht beeinflussen.

Der Methode liegt folgender Gedankengang zugrunde. Wir setzen voraus, daß die Molekularrefraktion $R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\varrho}$ für den Dampf konstant ist. Dazu sind wir voll berechtigt, da erfahrungsgemäß (vgl. Tabelle) die Molekularrefraktion beim Übergang vom Gas (Druck von der Größenordnung einer Atmosphäre) zur Flüssigkeit, d. h. bei einer Verdichtung auf das über Hundertfache sich im ungünstigsten Falle um einige Prozente ändert. Bei der Kompression der Kohlensäure ändert sich nach Phillips[1]) die Molekularrefraktion bei einer Verdichtung auf das über Fünfzigfache der Dichte bei Atmosphärendruck um weniger als ein Tausendstel, bei weiterer starker Verdichtung tritt eine Abnahme von 1 Proz. auf.

Wir schließen daraus, daß die Änderungen der Molekularrefraktion im Druckbereich zwischen 0 und 2 Atmosphären sicher viel kleiner als 1 Tausendstel sind, so daß diese für unsere Zwecke hinreichend konstant ist. Dann ist der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ der Dichte ϱ direkt proportional, kann also als ein relatives Maß für diese benutzt werden. In analoger Weise könnte man, wie schon früher der eine[2]) von uns gezeigt hat, den Ausdruck $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ benutzen, d. h. aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten die Dichte ableiten. Diese Methode hat aber den Nachteil, daß infolge von Adsorptionsschichten bei kleinem Abstande der Kondensatorplatten Fehler auftreten können, ganz abgesehen von der Schwierigkeit der Messungen. Bei der optischen Messung (lange Schicht, s. w. u.) spielen Adsorptionseffekte keine Rolle. Um aus den Messungen des Brechungsindex die absolute Dichte als Funktion des Druckes zu erhalten, verfahren wir am besten in folgender Weise. Wir tragen (s. Fig. 1) den Ausdruck $D = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{p}$ als Funktion des Druckes p auf. Für ein ideales Gas ($\varrho = ap$) erhalten wir eine Parallele zur Abszissenachse, für ein reales Gas,

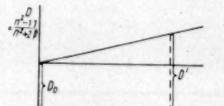


Fig. 1.

solange die Abweichungen vom idealen Gasgesetz proportional dem Druck sind, was hier hinreichend der Fall ist ($\varrho = ap + \beta p$[1]), eine gegen die Abszissenachse geneigte Gerade. Die Neigung der Geraden ist ein Maß für die Abweichung von den idealen Gasgesetzen. Da für $p = 0$ die gesuchte wahre Dichte gleich der nach den idealen Gasgesetzen berechneten ist und da $D_0 = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{p}$ für $p = 0$ den dem idealen Gas oder der idealen Dichte zugeordneten Wert repräsentiert, verhält sich $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{p} = D'$, für einen beliebigen Druck p', zu D_0 wie die wahre Dichte zur idealen. Berechnen wir also für einen bestimmten Druck p' die ideale Dichte ϱ_i, so ist die wahre Dichte ϱ gleich der idealen Dichte multipliziert mit dem Verhältnis der Ordinaten für $p = p'$ und $p = 0$ oder $\varrho = \varrho_i \frac{D'}{D_0}$. Bestimmt man die ($n$-, p-) Geraden für verschiedene Temperaturen, so müssen sich die Ordinatenabschnitte für $p = 0$ umgekehrt wie die absoluten Temperaturen verhalten.

Die Genauigkeit der Bestimmungen der Dampfdichte hängt lediglich von der relativen Genauigkeit der Messungen von n ab, d. h. Verunreinigungen

1) P. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 225, 1920.
2) Landolt-Börnstein 1923 und 2. Ergänzungsband 1931; die hier aufgeführten Werte sind zu klein als zu groß.

1) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **51**, 490, 1928.

des Gases beeinflussen die Dichtebestimmung nicht, so lange nur die Verunreinigungen bei allen Drucken prozentual dieselben sind. Das ist ein ganz wesentlicher Vorteil dieser relativen

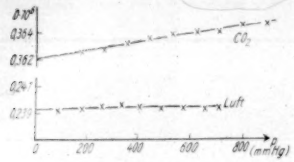


Fig. 2.

Methode, da die Reinigung organischer Substanzen nicht immer einfach ist. Mißt man Absolutwerte des Brechungsindex an einem genügend reinen Gas, so erhält man mittels der Beziehung $R = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\varrho} = \frac{D\cdot p\cdot M}{\varrho} = \frac{D_0\cdot p\cdot M}{\varrho_i}$, wo ϱ und ϱ_i die wahre bzw. ideale Dichte beim Druck p bedeuten, die Molekularrefraktion des Dampfes[1]).

Wir haben solche Messungen mit Hilfe des Jaminschen Interferentialrefraktors und einer

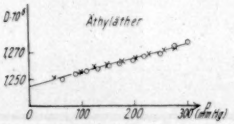


Fig. 3.

besonders konstruierten Glasapparatur (ohne Verwendung von Fett), zunächst bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse für technische Kohlensäure, trockene und kohlensäurefreie Luft und Äthyläther sind in den Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Wir erhalten für Luft, die sich bei unserer Meßgenauigkeit nicht merklich vom idealen Gas unterscheidet, eine Parallele zur Abszissenachse und für CO_2 eine dazu geneigte Gerade. Bei CO_2 erhalten wir für die Abweichung der wahren Dichte von der idealen bei 20° und 760 mm 0,56 Proz. in quantitativer Übereinstimmung mit dem aus der bekannten 20°-Isotherme[2]) des CO_2 abgeleiteten Werte von 0,58$_4$ Proz. Bei Luft finden wir für den Brechungsindex auf 0° und 760 mm umgerechnet den Wert $n_0 = 1{,}0002928$. Die Dampfdichte des Äthyläthers ergibt sich bei 20° und 300 mm zu $\varrho = 0{,}001245$, ist also um 2,45 Proz. größer als die ideale Dichte $\varrho_i = 0{,}001215$. Die aus den einzelnen Meßreihen für 300 mm berechneten wahren Dichten weichen um nicht mehr als 2 Promille vom Mittelwerte ab.

Die Messungen werden bei höheren Temperaturen fortgesetzt.

Herrn Professor Gans möchten wir für sein großes Interesse an dieser Arbeit und für manchen guten Rat herzlich danken.

1) Die kleinen Unterschiede zwischen der Molekularrefraktion des Dampfes und der Flüssigkeit sind von großer Wichtigkeit für die Theorie der Molekularrefraktion und des inneren Feldes, d. h. für die Frage, wie weit hängen bei dichter Packung, d. h. in der Flüssigkeit diese Größen von der Anisotropie der Form und der Polarisierbarkeit der Moleküle ab.

Ferner erhält man den Brechungsindex n_0 für 760 mm und 0° für den Fall, daß das Gas unter diesen Bedingungen in der Volumeinheit so viel Moleküle wie ein ideales Gas enthielte. Die im Landolt-Börnstein verzeichneten Werte sind vielfach auf einige Prozente undefiniert, da sie bei meist nicht weiter angegebenen Drucken und Temperaturen beobachtet und mittels der idealen Zustandsgleichung auf Normalbedingungen umgerechnet sind.

1) Herrn Professor J. Otto danken wir bestens für die Mitteilung einer aus den Beobachtungen von Amagat, Chappuis, Heuse und Otto abgeleiteten Gleichung für die 20°- und 0°-Isotherme des CO_2.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut.

(Eingegangen 10. Februar 1932.)

Nachweis einer Sekundärstrahlung der durchdringenden Korpuskularstrahlung.

Von B. Rossi.

Experimentelle und theoretische Argumente[1]) legen die Vermutung nahe, daß die durchdringenden Korpuskularstrahlen in der Materie eine relativ weichere sekundäre Korpuskularstrahlung erzeugen. In den Bahnen der durchdringenden Korpuskularstrahlen müßten deswegen Verzweigungen auftreten, deren Feststellung die direkteste Prüfung für das Vorhandensein der Sekundärstrahlung wäre. Mit einer derartigen Erscheinung sind vielleicht die vier von Skobelzyn[2]), unter seinen 27 Wilsonaufnahmen von durchdringenden Korpuskularstrahlen, beobachteten Gruppen (drei Doppelbahnen und eine Triplettgruppe) in Verbindung zu setzen. Nur ist daraus sehr wenig bestimmtes zu schließen, beson-

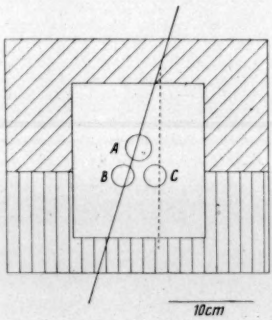
1) Vgl. die Vorträge von Bothe, Geiger und dem Verfasser beim Kernkongreß in Rom (Oktober 1931).

2) Zeitschr. f. Phys. **54**, 686, 1929.

ziers weil Skobelzyn selbst[1]), wie auch Mott-Smith und Locher[2]), in ihren weiteren Berichten über ausgedehnteren Versuchsreihen (146 bzw. 134 Wilsonaufnahmen), nicht mehr auf das Wiederauftreten solcher Doppelbahnen hinweisen, so daß irgendeine Feststellung in dieser Hinsicht bis heute noch ausstand.

Zum Nachweis und zur eingehenderen Erforschung der Sekundärstrahlung hat sich besser als die Wilsonmethode folgende vom Verfasser angewandte Koinzidenzmethode bewährt. Drei Geiger-Müllersche Zählrohre A, B, C (A: 3 cm Durchmesser, 20 cm lang; B und C: 2,5 cm Durchmesser, 25 cm lang) wurden horizontal, wie in der Figur, einander gegenübergestellt und ihre gleichzeitigen Ausschläge nach einem schon beschriebenen Verfahren[3]) gezählt. Solche dreifache Koinzidenzen können (wenn man von den zufälligen absieht) nur in dem Falle auftreten, daß sich in der Nähe der Zähler aus der Bahn des Primärstrahles eine Sekundärbahn abzweigt.

In der Tat wurde, bei allseitiger Abschirmung der ganzen Anordnung durch einen Bleipanzer (vgl. Figur), eine Anzahl von $35{,}5 \pm 1{,}3$



Koinzidenzen pro Stunde gezählt (Mittelwert bei $19\,^1/_2$ Beobachtungsstunden), während beim Abheben des oberen (quer gestrichenen) Teils des Panzers, die Zahl der Koinzidenzen auf $10 \pm 0{,}5$ pro Stunde (Mittelwert bei 36 Beobachtungsstunden) herabsank. Das Entstehen einer Sekundärstrahlung beim Durchgang der durchdringenden Korpuskularstrahlen durch das Blei ist somit als bewiesen zu betrachten.

Überdies ist die Zahl der Koinzidenzen auch im zweiten Falle (oberen Teil des Panzers entfernt) noch größer als man sie für die zufälligen Koinzidenzen erwarten darf (etwa 5 pro Stunde). In der Vermutung, daß auch das unterliegende Blei irgendeine Wirkung ausüben könnte, wurden die Koinzidenzen abwechselnd bei ganz freien Zählrohren und mit einer 4 cm dicken Bleiunterlage (in 8 mm Entfernung von den unteren Zählrohren) gezählt. Bei diesem Versuch wurden etwas kleinere Zählrohre benutzt (2,5 cm Durchmesser, 10 cm lang); ohne Blei ergaben sich $1{,}8 \pm 0{,}15$ Koinzidenzen, mit der Bleiunterlage $2{,}7 \pm 0{,}19$ Koinzidenzen pro Stunde (Mittelwerte bei je $75\,^3/_4$ Beobachtungsstunden). Dieser über die Meßfehlergrenzen hinausragende Unterschied dürfte auf eine nach rückwärts gestreute Strahlung schließen lassen, welche Erscheinung durch die Einwirkung einer Elektronenstrahlung auf die Elektronen der Atomhülle schwer zu erklären wäre. Genauere Aussagen darüber können aber nur aus den Ergebnissen weiterer Versuche, die jetzt in Gange sind, gezogen werden.

Firenze, Arcetri Laboratorio di Fisica della R. Università.

(Eingegangen 13. Februar 1932.)

1) Comptes Rendus **194**, 118, 1932.
2) Phys. Rev. **38**, 1399, 1931.
3) Nature (Lond.) **125**, 636, 1930.

Doppler-Effekt an Piezoquarzen.

Von H. Müller und T. Kraefft.

Zwei in ihren Grundfrequenzen schwingende Piezoquarze wurden so angeordnet, daß sich die von ihren Stirnflächen ausgehenden Schallwellen überlagerten. Dann hörte man bei geeigneter Wahl der im Ultraschallgebiet liegenden Eigenfrequenzen n_1 und n_2 mühelos den Differenzton erster Ordnung $n_1 - n_2$, der durch eine in die Nähe gebrachte Flamme verstärkt werden konnte. Die Hörbarkeit ist wegen der starken Richtwirkung des von den Quarzen erzeugten Schalles räumlich begrenzt; sie ist am größten in der Umgebung der Stirnflächen, und zwar gleich gut an den einander zugekehrten wie an den abgewandten. Auch spielt der Abstand der beiden Quarze, der zwischen 5 und 50 cm variiert wurde, für die Stärke des Differenztones dann keine Rolle, wenn sich die Stirnflächen parallel gegenüberstehen. Um eine Störung des Schallfeldes zu vermeiden, benutzt man vorteilhaft einen Hörschlauch.

Der geschilderte Befund wurde zu einer Versuchsanordnung verwertet, die zur Demonstra-

tion des Doppler-Effektes geeignet ist: Ein in seiner Eigenfrequenz n_1 schwingender Piezoquarz Q_1 wurde fest aufgestellt; ein zweiter Quarz Q_2 mit der Eigenfrequenz $n_2 < n_1$ war an einem Pendel befestigt. In der Ruhelage standen sich die Stirnflächen der beiden Quarze in einem Abstand von ungefähr 20 cm parallel gegenüber. Läßt man nun den Quarz Q_2 so um seine Ruhelage pendeln, daß sich die Stirnflächen abwechselnd nähern und entfernen, so ändert sich die Höhe des gehörten Differenztones mit der Amplitude a bzw. mit der Geschwindigkeit v des Pendels. Die Schwankungen der Tonhöhe, die ein ruhender Beobachter bei bewegter Tonquelle wahrnimmt, lassen sich nach der bekannten Formel $n' = \frac{n}{1 - v/c}$ berechnen.

Als Beispiel mögen folgende Zahlenangaben dienen: Für zwei Quarze mit den Eigenfrequenzen $n_1 = 91827$ und $n_2 = 91091$ Hertz betrug in der Ruhelage der Differenzton 736 Hertz. Bei der Amplitude $a = 1{,}6$ cm und der Schwingungsdauer des Pendels $T = 1{,}15$ sec ergab sich eine Maximalgeschwindigkeit $v_{max} = 8{,}74$ cm/sec. Daraus folgt bei $c = 34000$ cm/sec eine maximale Tonhöhenänderung von ± 24 Hertz, die auch tatsächlich durch Vergleich mit Stimmgabeln und mit einem Rohrsummer beobachtet wurde.

Andererseits läßt sich bei vorgegebenem n' die erforderliche Geschwindigkeit v und damit die Amplitude a berechnen. Auch der umgekehrte Fall einer ruhenden Tonquelle und eines bewegten Beobachters läßt sich mit der geschilderten Anordnung leicht demonstrieren.

Breslau, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 25. Februar 1932.)

Über den Unterschied in der Blitzgefahr der Eiche und der Buche.

Von B. Walter.

In allen bisherigen Statistiken der Anzahl der vom Blitze getroffenen Baumarten eines Landes ist die Eiche erheblich mehr vertreten als die Buche, eine Tatsache, die auch bereits in den bekannten Versen: „Vor den Eichen sollst Du weichen, die Buchen sollst Du suchen" ihren Niederschlag gefunden hat. Eine Erklärung dieser Tatsache ist jedoch bisher nicht gegeben; und sie erscheint auch um so rätselhafter, als beide Baumarten im ausgewachsenen Zustande nicht bloß annähernd die gleiche Höhe haben, sondern auch in bezug auf ihren inneren Aufbau keine erheblichen Unterschiede zeigen.

Einen Fingerzeig zu dieser Erklärung hin gab nun aber, soviel ich aus einer mir kürzlich zugegangenen, verdienstvollen Abhandlung von E. Mathias[1]) ersehe, die zuerst von dem Engländer Maclear gemachte Bemerkung, daß der genannte Unterschied beider Baumarten wahrscheinlich auf die verschiedene Beschaffenheit ihrer äußeren Rinde zurückzuführen sei, indem bekanntlich diejenige der Buche glatt, diejenige der Eiche dagegen rauh und rissig ist. Auch Vanderlinden, dem wir die bisher umfangreichste, über 1100 Blitzschläge in Bäume umfassende diesbezügliche Statistik verdanken[2]), macht in einer neueren Abhandlung[3]) auf diesen Unterschied aufmerksam, erweitert ihn sogar auf alle Baumarten und fügt noch hinzu, daß für den genannten Zusammenhang auch der Umstand spreche, daß die einem solchen Baume mit rauher Rinde durch den Blitz zugefügten Beschädigungen sich in der Regel nur an denjenigen Teilen seines Stammes zeigen, welche mit einem solchen runzeligen Panzer umgeben sind.

Immerhin ist aber damit eine Erklärung der eingangs erwähnten Tatsache, daß in den Blitzstatistiken die Eichen stets erheblich mehr vertreten sind als die Buchen, oder doch wenigstens der im Volksmunde daraus gezogenen Folgerung, daß man unter einer Buche besser gegen den Blitz geschützt ist als unter einer Eiche, noch nicht gegeben; denn es dürfte sich doch kaum ein Grund dafür angeben lassen, daß ein Baum mit rauher Rinde den Blitz mehr anziehen soll als ein solcher mit glatter.

Die Zusammenhänge werden nun aber sofort klar, wenn man noch bedenkt, daß die bisherigen Statistiken über Blitzschläge in Bäume überhaupt nicht die Zahl der in die verschiedenen Baumarten eingeschlagenen Blitze sondern vielmehr nur die der vom Blitze beschädigten Bäume angeben; denn der Einschlag des Blitzes selbst in einen Baum wird natürlich nur ganz ausnahmsweise beobachtet.

Berücksichtigt man nämlich dies und hält damit die zuletzt erwähnte Bemerkung Vander-

1) E. Mathias, „Action de la foudre sur les arbres et les végétaux" (Bulletin de l'Institut et Observatoire de Physique du Globe du Puy-de-Dome 3, 1931).

2) E. Vanderlinden, La foudre et les arbres. Etude sur les foudroiements d'arbres en Belgique pendant les années 1884—1906, Bruxelles, Mayez, 1907; auch in den Annales météorologiques de l'Observatoire royal de Belgique, année 1907, nouvelle série.

3) Derselbe, C. R. 180, 1767, 1925.

findens zusammen, daß glattberindete Teile eines Baumes vom Blitz in der Regel überhaupt nicht beschädigt werden, so daß demnach die Buchen, da sie ja von oben bis unten eine glatte Rinde haben, den Blitz in vielen Fällen ohne jeglichen Schaden für sich selbst zur Erde ableiten werden, so kommt man zu dem Ergebnis, daß in den Statistiken die Buchen wahrscheinlich nur deswegen hinter den Eichen zurückbleiben, weil sie vom Blitz weniger beschädigt, nicht aber deswegen, weil sie von ihm weniger heimgesucht werden.

Der hier gemachten Annahme, daß eine Buche einen in sie einschlagenden Blitz ohne Schaden für sich selbst zur Erde ableiten kann, wird man vielleicht zunächst etwas mißtrauisch gegenüberstehen; indessen wird bereits in der oben erwähnten Abhandlung von Mathias über drei derartige Fälle berichtet, von denen übrigens zwei von Vanderlinden übernommen sind.

In allen diesen Fällen wurden nämlich unter einem Baum stehende Personen vom Blitz erschlagen, ohne daß der Baum selbst auch nur die geringste Beschädigung aufwies, was natürlich jedesmal die größte Verwunderung hervorrief.

Bei zweien dieser Fälle handelte es sich ferner auch wirklich um eine Buche und beim dritten um einen echten Kastanienbaum (maronnier), von dem aber eigens erwähnt wird, daß auch er einen glatten Stamm hatte. Alles dieses steht also in bestem Einklang mit unserer Auffassung.

Fragen wir aber ferner nach dem Grund, warum ein Baum mit glatter Rinde unter Umständen einen in ihn einschlagenden Blitz ohne Schaden für sich selbst zur Erde leiten kann, so dürfte dieser Grund darin zu suchen sein, daß sich bei dem starken Regen, welcher ja fast mit jedem Gewitter verbunden ist, an einem solchen Baum von oben bis unten gut zusammenhängende Wasserläufe ausbilden können, die dann einen natürlichen Blitzableiter für den Baum bilden, während es sich bei einem Baum mit rissiger Rinde in solchem Falle gewissermaßen um einen vielfach zerrissenen, d. h. beschädigten Blitzableiter handelt; und ein solcher bildet bekanntlich eher eine Gefahr als einen Schutz für den betreffenden Gegenstand.

Mit dieser Auffassung stimmt auch überein, daß bei einem der drei oben erwähnten Fälle eigens betont wird, daß es dabei stark regnete, und bei dem zweiten, daß die erschlagene Person etwa 15 cm vom Stamme entfernt stand, wegen des Wassers, das daran hinunter lief. Auch dürfte es vielleicht noch von Interesse sein, zu erwähnen, daß es gerade dieser letztere, zunächst ziemlich gleichgültig erscheinende Umstand war, welcher mich auf die hier beschriebenen Zusammenhänge geführt hat, die ja allerdings durch die genannten Verfasser schon weitgehend vorbereitet waren.

Nach allem besteht also kein Grund zu der bisher viel verbreiteten Annahme, daß die Eichen unter sonst gleichen Umständen mehr vom Blitz aufgesucht werden als die Buchen; und es dürfte deswegen auch nicht empfehlenswert sein, beim Gewitter gerade die Buchen zu „suchen". Vielmehr erscheint danach der Unterstand unter beiden Bäumen annähernd gleich gefährlich, zumal wenn es sich um ein auf freiem Felde allein stehendes Exemplar handelt. Insofern allerdings dürfte der Unterstand unter einer Eiche doch noch etwas gefährlicher sein als der unter einer Buche, als bei der ersteren der Blitz — eben wegen der schlechteren Leitfähigkeit ihrer Rinde — leichter vom Baum abspringt. Sucht man also einen solchen Baum trotzdem auf, um sich etwa vor dem herabströmenden Regen zu schützen, so dürfte es deswegen in allen Fällen ratsam sein, sich dabei soweit als möglich vom Stamm entfernt zu halten.

Zusammenfassung: Es wird dargelegt, daß die auf Grund der bisherigen Blitzstatistiken gemachte, allgemein verbreitete Annahme, daß eine Buche unter sonst gleichen Umständen vom Blitz weniger heimgesucht wird als eine Eiche, auf falschen Voraussetzungen beruht, insofern nämlich jene Statistiken nicht die Zahl der wirklich in die betreffenden Baumarten eingeschlagenen Blitze angeben sondern nur die Zahl der vom Blitze beschädigten Bäume.

Aus andern Tatsachen folgt nun aber, daß die Buchen wegen ihrer glatten Außenrinde unter sonst gleichen Umständen vom Blitz weniger beschädigt werden als die mit einer rauhen und rissigen Rinde versehenen Eichen, so daß deswegen ein Unterschied in der Einschlagsgefahr des Blitzes für beide Baumarten unter sonst gleichen Verhältnissen überhaupt nicht zu bestehen scheint.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut, im Januar 1932.

(Eingegangen 20. Januar 1932.)

BESPRECHUNGEN.

Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Unter Mitwirkung von W. Bothe, W. Gerlach, R. Gross, H. v. Halban, R. Luther, F. Paneth, F. Weigert. Herausgegeben von C. Drucker. 5., neubearbeitete Aufl. XIX u. 979 S., mit 630 Fig. u. 3 Tafeln. Leipzig 1931. Akad. Verlagsges. Brosch. RM 49.—, geb. RM 52.—.

In den 6 Jahren, die seit dem Erscheinen der 4., auch schon von Drucker besorgten Auflage (vgl. die ausführl. Bespr. ds. Zeitschr. **27**, 345, 1926) verstrichen sind, haben gerade die Untersuchungsmethoden der physikalischen Chemie mancherlei Verfeinerungen und Ergänzungen erhalten. So ist z. B. die Verwendung von Elektronenröhren immer allgemeiner geworden, die Reaktionskinetik rückt immer mehr ins Zentrum des Interesses, die Anforderungen an die Genauigkeit schon älterer Meßmethoden werden immer größer usw. Der Herausgeber hat mit viel Mühe und Sorgfalt versucht, allen diesen Änderungen gerecht zu werden, und kaum ein Kapitel ist ohne kleinere oder größere Änderungen und Ergänzungen geblieben, die einzeln aufzuzählen hier zu weit führen würde. Als wesentlichste Änderung ist wohl die Behandlung der Elektronenröhren, sowie der dielektrischen und magnetischen Eigenschaften in einem eigenen Kapitel zu erwähnen. Auch die Literaturzitate sind stark vermehrt worden, besonders, da es bei dem beschränkten Umfange und dem immer weiter anwachsenden Gebiet nicht mehr möglich ist, die neueren Methoden mit der gleichen Ausführlichkeit zu beschreiben, wie die älteren, und daher ein Verweisen auf die Spezialliteratur immer wichtiger wird.

Während durch die Ergänzungen natürlich die Nützlichkeit dieses Standard-Werkes, auch gerade für den Physiker, stark erhöht wird, so ist es doch andererseits unvermeidlich, daß der Gegensatz zwischen der Behandlung der älteren und neueren Methoden immer größer wird. Eine sehr starke Kürzung der älteren Teile ist allerdings kaum wünschenswert, enthalten sie doch eine große Zahl einfacher aber wichtiger Kunstgriffe, Rezepte u. ä. Einer Behandlung aller Methoden in diesem Stile steht hingegen die Beschränkung des Umfanges im Wege. Herausgeber und Verlag werden wohl über kurz oder lang in irgendeiner Form eine neue Lösung suchen müssen. Eine weitere prinzipielle Schwierigkeit bildet die Umgrenzung des Gebietes der „physikalisch-chemischen Methoden", und dem ist es vielleicht zuzuschreiben, daß man die Beschreibungen einiger neuerer Methoden und Apparate vermissen muß. Doch fallen diese kleineren Mängel bei der Fülle und Güte des Gebotenen nicht schwer ins Gewicht.

R. Berthold, Grundlagen der technischen Röntgendurchstrahlung. Gr.-8°. VI, 109 S. mit 62 Figuren im Text. Leipzig 1930. J. A. Barth. RM 9.—, geb. 10.80.

Das klar und ansprechend geschriebene Büchlein wendet sich in erster Linie an den Techniker, der eine Röntgenanlage zur Grobstrukturuntersuchung zweckmäßig einrichten und betreiben will. Neben den dafür grundlegenden Fragen (Nutzstrahlung in Abhängigkeit von Spannung, Strom, Fokaldistanz usw.; allgemeine Absorptionsgesetze; Beobachtungsmethoden (photographisch, Leuchtschirm, Verstärkerfolien); physiologische Effekte beim Betrachten der Bilder; Belichtungszeiten; Grenzen der Fehlererkennbarkeit usw.) wird auch die mehr kunstgriffliche Seite behandelt (Röntgenröhre, Überstrahlung, Streustrahlblende usw.) und die Maßnahmen zum Schutze der Arbeitenden. Den Schluß bildet ein Kapitel von rein betriebstechnischem Interesse über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Zahlreiche sehr übersichtliche Kurven und Tabellen enthalten die für die Praxis wichtigen numerischen Angaben (hauptsächlich für Aluminium, Eisen und Kupfer). Ein großer Teil der mitgeteilten Ergebnisse war vorher gar nicht oder nur mangelhaft bekannt und ist erst durch die sorgfältigen umfangreichen Messungen des Verfassers quantitativ verwertbar geworden. In einem zweiten Band sollen spezielle Fälle der Durchstrahlungsmethode behandelt werden.

Der Techniker, aber auch der Physiker, der im Laboratorium mit Röntgenstrahlen zu arbeiten hat, wird viel Anregendes und Belehrendes in dem Büchlein finden. L. Bewilogua.

E. Lechers Lehrbuch der Physik für Mediziner, Biologen und Psychologen. VI. Aufl. bearb. v. St. Meyer u. E. Schweidler. IX u. 471 S., mit 525 Fig. Leipzig 1930. B. G. Teubner. Geb. RM 18.—.

Nach 2 Jahren hat sich bereits eine Neuauflage des Lecherschen Lehrbuches nötig gemacht, der beste Beweis dafür, daß es einem Bedürfnis der Studentenschaft gerecht wird. Die neue, wieder von St. Meyer u. E. Schweidler besorgte Auflage ist gegenüber der früheren (vgl. ds. Zeitschr. 30, 558, 1929) in wesentlichen Punkten nicht geändert worden. Einige kleine Zusätze und Ergänzungen werden den Fortschritten in den letzten beiden Jahren gerecht. Das klar geschriebene, sorgfältig überarbeitete Lehrbuch wird sich auch weiterhin viele neue Freunde erwerben. H. Sack.

A. Haas, Das Naturbild der neuen Physik. 129 S. 3. Auflage. Berlin 1932. Walter de Gruyter. RM 5.—, geb. RM 6.—.

Die dritte Auflage dieser Übersicht über die Ergebnisse der modernen Physik ist um ein Kapitel über die neue Atommechanik erweitert. Ebenso sind in den übrigen Teilen die neuesten Fortschritte berücksichtigt. Das Buch erfüllt damit wieder seinen Zweck, als kurzer Überblick über die von der modernen Physik behandelten Probleme, als Zusammenstellung des heute Erreichten. Es eignet sich daher trotz des Fehlens jeglicher Formeln weniger als Einführung in die Probleme, sondern dient eher zur Orientierung für jene, die den theoretisch-physikalischen Fragen etwas ferner stehen. Weißkopf.

K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Struktur der Materie in Einzeldarstellungen. Bd. XII. Hrsg. von M. Born, Göttingen u. J. Franck, Göttingen. VIII u. 392 S., mit 85 Abb. Berlin 1931. Julius Springer. RM 32.—, geb. RM 33.80.

Der Verfasser sagt in seinem Vorwort selbst, daß es der Zweck dieses Buches sei, das auf dem Gebiete des Ramfan-Effektes bisher Erreichte zu sammeln und zu ordnen und als Grundlage für die rationelle Weiterarbeit bereitzustellen. Deshalb sind die Literaturnachweise erfreulicherweise ausführlich. Auch die sehr übersichtliche Zusammenstellung der bisher bekannten Raman-Spektren ist sicher sehr vollständig, denn gerade K. W. F. Kohlrausch ist ein sehr genauer Kenner der einschlägigen Literatur. Wo ein Stoff von mehreren Beobachtern untersucht ist, ist in den Tabellen leider nicht angegeben, welcher Messung man das größte Gewicht wird beilegen können. Es sind Mittelwerte gegeben. Die Ordnung des Stoffes ist übersichtlich und behandelt sowohl die Raman-Spektra als auch die neueren Untersuchungen der Rayleigh-Strahlung. In den letzten Kapiteln „Smekal-Raman-Effekt und Molekelbau" und „spezielle Probleme ins S. R. E." sind die Versuche zusammengestellt, aus den bisher ermittelten Eigenfrequenzen auf die Konfiguration der Molekeln Rückschlüsse zu ziehen, Fragestellungen, die auch für den Chemiker von Interesse sind. E. H. L. Meyer.

Adreßbuch der deutschen Gesellschaft für Mechanik und Optik. 168 S. Leipzig 1931. Akad. Verlagsges. Geb. RM 6.—.

Das Werk enthält eine sehr nützliche Zusammenstellung von Firmen, die sich mit der Herstellung von optischen und feinmechanischen Instrumenten befassen. Ein erstes Verzeichnis ist alphabetisch nach Firmen, ein zweites nach Apparaten (und Apparateteilen) angeordnet. Ein größerer Inseratenanhang bildet den Schluß. Ob allerdings für ein reines Reklamewerk der Preis (oder überhaupt ein Preis) gerechtfertigt ist, ist eine andere Frage.
H. Sack.

M. Herzberger, Strahlenoptik. (Die Grundlehren der Mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen Bd. 35.) 196 S., mit 96 Abb. Berlin 1931. J. Springer. Geh. RM 18.—, geb. RM 19.40.

Der Verfasser gibt in mustergültiger Klarheit und geleitet von vollster Sachkenntnis eine Darstellung der höheren geometrischen Optik, und zwar ihren einheitlichen Aufbau „im Geiste Hamiltons aus einem Grundgesetz, einer Umformung des Fermatschen Prinzips". Also nicht um ein Lehrbuch der geometrischen Optik für Anfänger handelt es sich, sondern um die systematische Durchführung eines umfassenden Grundgedankens, die übrigens durchaus auch als originale Leistung zu werten ist. Dabei bleibt der Verfasser jedoch nicht in nur allgemeinen, abstrakten oder axiomatisch orientierten Überlegungen stecken, sondern schreitet fort bis zur Bewältigung aller wichtigen geometrisch optischen Probleme, so z. B. bis zu einer eingehenden Diskussion der Seidelschen Bildfehler und der Grenzen der Forderungen, die man an optische Systeme stellen darf. Einige Kapitelüberschriften mögen den Umfang der behandelten Fragen zeigen: „Die Gesetze erster Ordnung für die Umgebung eines beliebigen Systemstrahls"; „Die Gesetze dritter Ordnung in Rotationssystemen", „Die Gesetzmäßigkeiten in Rotationssystemen bei endlicher Öffnung oder endlichem Gesichtsfeld". Hervorgehoben seien noch ein Schlußkapitel „Geschichtliche Bemerkungen" und ein Literaturverzeichnis. R. Seeliger.

W. Cauer, Siebschaltungen. DIN A 4 in Mappenform. 24 S. mit 19 Fig., 14 Tabellen und 68 Tafeln. Berlin 1931. VDI-Verlag. RM 14.—. (VDI-Mitgl. RM 12.60).

Die Siebschaltungen haben in der letzten Zeit für den Elektrotechniker und besonders den Schwachstromtechniker eine sehr große Bedeutung gewonnen. Aber auch der Physiker wird bei manchen Problemen mit Siebschaltungen u. U. leichter zum Ziele kommen, als mit irgendeiner anderen Methode. Es ist daher sehr dankbar anzuerkennen, daß der Verf. eine Theorie entwickelt hat, mit deren Hilfe es möglich ist, Siebschaltungen in einfacher Weise zu berechnen. Die theoretischen Überlegungen sind möglichst kurz gefaßt. Eine Reihe von Tabellen und sehr zahlreiche Kurventafeln bilden den Hauptinhalt der Arbeit und ermöglichen es, in einfachster Weise, jede praktisch in Frage kommende Siebschaltung zu berechnen. Wichtig scheint mir besonders, daß es möglich ist, die Berechnung so durchzuführen, daß man bei der Schaltung für einen bestimmten Zweck mit einem Minimum an Kondensatoren und Spulen auskommt.
Herweg.

Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Herausgegeben von R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Altmanns, K. Schaum. 2. Aufl., 1. Band, X und 1078 S., Jena 1931. G. Fischer. Brosch. RM 48.—, geb. RM 56.—.

Der Entschluß des Verlages, dieses Standardwerk in neuer Auflage erscheinen zu lassen, ist außerordentlich begrüßenswert. Je mehr sich das Gebiet der Naturwissenschaften in immer enger begrenzte Spezialgebiete aufspaltet, um so größer wird für jeden wissenschaftlich interessierten, besonders für die Wissenschaftler selbst das Bedürfnis nach einem Nachschlag-Werk, das eine exakte Orientierung über die Gesamtheit der Naturwissenschaften bietet. Diese Lücke in der heutigen Literatur füllt das Handwörterbuch der Naturwissenschaften in vollendetster Weise aus. Naturgemäß werden weder die Lexika noch die Handbücher der einzelnen Wissenschaften dieser Aufgabe gerecht; im Wesen des Konversations-Lexikons u. ä. Werke liegt es, daß die Artikel zu kurz, zu wenig tiefschürfend und zu zerrissen sind, sich also zur Gewinnung eines größeren und über eine populäre Darstellung hinausgehenden Überblickes wenig eignen. Die Aufsätze in den Handbüchern andererseits gehen zu sehr in Details, die einen ersten Einblick in das Gebiet nur verwirren und für Fernerstehende überflüssig sind. Das vorliegende Handwörterbuch (nach der ersten Auflage und nach dem soeben erschienenen 1. Band der zweiten Auflage zu urteilen) wählt hier einen guten Mittelweg; die Beiträge sind nich

allzulang, beschränken sich auf das wesentliche, auf die großen Zusammenhänge, geben diese aber mit völliger Exaktheit. Eine kleine Inhaltsübersicht zu Anfang jedes Artikels erleichtert die Übersicht, ein bis in die letzten Neuerscheinungen geführtes Literaturverzeichnis weist den Weg zur weiteren Vertiefung.

Eine der ersten Lieferung des ersten Bandes beigegebene Systematische Inhaltsübersicht gibt die Aufteilung des Gesamtgebietes auf die einzelnen Beiträge wieder. So wird z. B. die gesamte Physik unter 232 Stichworten gebracht. Wie weit sich diese Einteilung bewährt, wird erst nach Erscheinen sämtlicher Bände zu beurteilen sein; aber diese Inhaltsübersicht läßt schon erkennen, daß Theorie, Experiment und technische Anwendung in gleicher Weise berücksichtigt worden sind. Im Sinne des Werkes, eine fachmännische Darstellung jedes Gebietes zu bringen, liegt es, daß eine große Zahl von Mitarbeitern (insgesamt etwa 400) herangezogen wurden. Es bedeutet für die Redaktion keine leichte Aufgabe, in die verschiedenen einzelnen Aufsätze die nötige Einheitlichkeit hineinzubringen.

Besondere Erwähnung verdienen noch die kurzen Biographien, bei denen man vielleicht nur noch die Hinzufügung eines Bildnisses begrüßen würde.

Auf die einzelnen Aufsätze des vorliegenden 1. Bandes hier näher einzugehen ist nicht möglich. Was die Beiträge im speziellen aus dem Gebiete der Physik und seinen Grenzgebieten betrifft, so ist die Darstellung stets dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechend; auch der Forderung nach einer klaren, allgemeinverständlichen Darstellung ist fast durchweg mit gutem Erfolg entsprochen worden. Man wird mit Freude dem Erscheinen der übrigen Bände entgegensehen. H. Sack.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Hrsg. v. d. Dtsch. Chem. Ges., R. J. Meyer und Erich Pietsch, Systemnummer 58: Kobalt, Teil A (das Element), Lieferung 1. Gr. 8°. V u. 220 S., mit 19 Fig. 8. Aufl. Berlin 1931. Verlag Chemie G. m. b. H. RM 34.—, Subskr. RM 30.—.

Mit dieser Lieferung wird das Erscheinen des Bandes Kobalt, von dem bisher schon die Lieferung B über die Ammine vorlag (vgl. diese Zeitschr. **32**, 488, 1931) bei dem Element selbst begonnen. Das Heft behandelt außer Geschichte und Vorkommen des Kobalts das freie Element in seiner Physik und Chemie, sowie seine Legierungen. Im ganzen ist hier ein verkleinertes Analogon des großen Eisenwerkes in Angriff genommen, dessen Richtlinien sich auch hier zu bewähren scheinen, wenn auch wegen der geringeren industriellen Wichtigkeit Unterschiede bestehen. So geht die gründliche Kenntnis des Vorkommens, beim Eisen ältestes Kulturgut, beim Kobalt erst auf die neuere exakte Geochemie zurück, während der geschichtliche Teil hier mehr eine erheiternde Geschichte des seltsamen Namens und vieler Irrungen um dieses Element ohne Entdecker bringt. Jedoch sind die berg- und hüttenmännischen Fragen mit gleicher Sorgfalt abgehandelt. Den Physiker werden u. a. besonders die ausführlichen Angaben über magnetische Eigenschaften interessieren, den Chemiker die schöne Zusammenstellung des Verhaltens des Metalls und die vielseitigen analytischen Angaben. Bei den Legierungen fällt wieder die übersichtliche Darstellung in Zustandsdiagrammen und eine reiche Patentliste auf, die vor allem *Cr*- und *W*-haltige Schnelldrehmetalle hoher Wärmefestigkeit enthält.
G.-M. Schwab.

Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. Bd. I: Die Röntgentechnik in der Materialprüfung. Hrsg. von J. Eggert und E. Schiebold. VII u. 206 S., mit 200 Abb. im Text. Leipzig 1931. Akadem. Verlagsgesellschaft. RM 14.80, geb. RM 16.80.

Das Buch enthält die Vorträge, die auf dem vom Außeninstitut der T. H. Charlottenburg zusammen mit der Deutschen Gesellschaft für technische Röntgenkunde und dem Verein deutscher Gießereifachleute veranstalteten Hochschulkurs über die Röntgentechnik in der Materialprüfung (November 1929) gehalten wurden. Die zum größten Teil von namhaften Fachleuten gehaltenen Vorträge beschäftigen sich mit der Physik der Röntgenstrahlen, den Röntgenapparaturen, der chemischen und photographischen Wirkung der Strahlen, der Ermittlung der Feinstruktur der Werkstoffe und schließlich mit der Verwendung der Röntgenstrahlen in der technischen Chemie und in der Metallverarbeitung. Das Ziel der Sammlung, eine erste Einführung und zugleich eine Übersicht über das bisher Erreichte zu geben, ist im allgemeinen durch die einfache und klare Darstellung erreicht worden. Die Beiträge sind kurz gehalten, ermöglichen aber durch ausführliche Literaturangaben ein tieferes Eindringen. L. Bewilogua.

W. Eitel, M. Pirani, K. Scheel, Glastechnische Tabellen. (Physikalische und Chemische Konstanten der Gläser.) 714 S. 1932. J. Springer. Geh. RM 145.—, geb. RM 149.50.

Die Herausgeber haben mit einem Stab von Mitarbeitern und mit Unterstützung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft ein Tabellenwerk von überwältigender Reichhaltigkeit und Vollständigkeit geschaffen. In Zahlentabellen, Diagrammen und reichlichen Literaturnachweisen ist hier alles gesammelt und gesichtet, was man über die Gleichgewichte glasbildender Systeme, die physikalischen und chemischen Konstanten der Gläser und ihre chemische Zusammensetzung weiß, womit bereits die drei Hauptabschnitte des Werkes gekennzeichnet sind. Der zweite Hauptabschnitt umfaßt die eigentliche Datensammlung, die beiden anderen geben den fast unübersehbar vielen Einzelheiten den notwendigen Zusammenhalt. Und zwar bildet der erste Hauptabschnitt gewissermaßen das innere, nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten konstruierte Gerüst, orientiert nach phasentheoretischen Gesichtspunkten, während dem dritten Hauptabschnitt sozusagen eine mehr organisatorische Aufgabe zufällt, nämlich die, jedem der überhaupt untersuchten Gläser nach seiner Zusammensetzung seine bestimmte Stelle in einer systematisch aufgebauten Klassifikation zuzuweisen. Dank dieser wohlüberlegten Einteilung des ganzen ungeheueren Materials und eines Schlagwortverzeichnisses sowie einer einleitenden Gebrauchsanweisung ist es erreicht, daß man verhältnismäßig leicht auf jede spezielle Frage die Antwort finden kann. Für die Mehrzahl der Physiker allerdings wird das Gebotene über das Erforder-

liche weit hinausgehen; der relativ vielleicht angemessene, absolut aber doch recht imposante Preis des Werkes dürfte leider vielen den Ankauf des Werkes unmöglich machen. R. Seeliger.

L. Bergmann, Versuche mit hochfrequenten ungedämpften elektrischen Schwingungen und kurzen elektrischen Wellen. 87 S. mit 94 Fig. Berlin u. Bonn 1932. Ferd. Dümmlers Verlag. Kart. RM 2.85.

Das Büchlein enthält die Beschreibung von 68 Versuchen (hauptsächlich als Demonstrationsversuche gedacht) aus dem Gebiete der Hochfrequenz, alle unter Benutzung ungedämpfter Schwingungen, d. h. von Elektronenröhren. Der größte Teil der Versuche ist vom Autor schon in Fachzeitschriften veröffentlicht worden. Die Beschreibung ist stets so, daß die Versuche ohne Schwierigkeiten nachgemacht werden können. Kurze, auf das Prinzipielle hinzielende theoretische Ausführungen und eine große Zahl guter Figuren erleichtern das Verständnis der beschriebenen Erscheinungen. Zu bewundern ist das sehr große pädagogische Geschick, mit dem es der Autor verstanden hat, die Versuche gerade für Demonstrationszwecke auszuarbeiten und das auch in der klaren Art der Darstellung zum Ausdruck kommt.

Die beschriebenen Versuche umfassen das ganze Gebiet der Experimente, die noch vor kurzem mit gedämpften Schwingungskreisen ausgeführt werden mußten und auch vielerorts noch so vorgeführt werden. Wenn auch die gedämpften Schwingungen, wie z. B. beim Hertzschen Sender, historisch und für die Darstellung des Prinzips im Unterricht noch eine gewisse Bedeutung beibehalten werden, so sind doch die Anwendungen (Wellen längs Drähten, stehende Wellen, Scheineffekt usw.), wie dies auch wieder das vorliegende Werkchen zeigt, viel klarer und schöner mit Elektronenröhren-Schwingkreisen darzustellen, und es ist zu hoffen, daß die vorliegende recht vollständige Zusammenstellung von Versuchen bald in der Modernisierung des physikalischen Unterrichtes Früchte tragen werde. Dies wird um so mehr erleichtert, als die zugehörigen Apparate bereits im Handel erhältlich sind. Aber auch der, dem an einer bloßen Kopie der Experimente nichts gelegen ist, wird in dem Büchlein mancherlei Anregung finden. H. Sack.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Hrsg. v. d. Dtsch. Chem. Ges., R. J. Meyer und Erich Pietsch, Systemnummer 45: Germanium. Bearbeiter: R. J. Meyer mit D. Heymann u. G. Pietsch-Wilcke. Gr.-8°. XXI u. 62 S., m. 2 Fig. 8. Aufl. Berlin 1931. Verlag Chemie G.m.b.H. RM 13.—, Subskr. RM 10.—.

Man ersieht aus diesem 62 Seiten starken Bande, daß unsere Kenntnis des von Cl. Winkler 1886 entdeckten Silizium-Homologen heute doch schon recht umfangreich und gleichmäßig entwickelt ist. Die Zusammenstellung der geochemischen, physikalischen, chemischen und analytischen Tatsachen ist wieder, der Anlage entsprechend, mustergültig.
G.-M. Schwab.

M. Berek, Grundlagen der praktischen Optik. Analyse und Synthese optischer Systeme. VII u. 152 S., mit 63 Abb. im Text und auf einer Tafel. Berlin und Leipzig 1930. W. de Gruyter & Co. Geh. RM 13.—.

Das vorliegende Buch geht in der Darstellung der geometrischen Optik von den Bedürfnissen der Praxis aus, wie schon der Untertitel sagt. Die Ergebnisse der Theorie sind unter dem Gesichtspunkt zusammengestellt, wie sie für den Konstrukteur und Rechner neuer optischer Systeme und für die Kontrolle der vorhandenen von Bedeutung sind. Dabei ist ein optisches System auch als eine Kombination von Einzellinsen behandelt, nicht nur von Einzelflächen. Man kommt auf diesem Wege zu einer Reihe von Summenformeln für das System, die ohne große Mühe eine Übersicht geben über dessen Eigenschaften. Für die genauere Ermittlungen des Korrektionszustandes eines optischen Systems ist die trigonometrische Durchrechnung unvermeidlich. Beide Wege sind übersichtlich dargestellt und besonders auch unter dem Gesichtspunkt, wie man rationell rechnet.
E. H. L. Meyer.

H. Galbrun, Propagation d'une Onde sonore dans l'Atmosphère et Théorie des Zones de Silence. Gr.-8°. X u. 352 S., mit 68 Figuren. Paris 1931. Gauthier-Villars. Fr. 70.—.

Der Verfasser behandelt die Ausbreitung von Schallwellen in Flüssigkeiten und Gasen nach den Methoden, die von Hadamard in den Leçons sur la propagation des ondes usw. entwickelt worden sind. Die Wellenfläche wird als Diskontinuitätsfläche betrachtet, für die eine partielle Differentialgleichung 1. Ordnung aufgestellt wird. Die Schallstrahlen ergeben sich dann als die Charakteristiken dieser Differentialgleichung. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle längs eines Strahls ist abhängig von der Temperaturverteilung und von dem Bewegungszustande des Mediums. Es wird angenommen, daß diese beiden Größen allein Funktionen der Höhe sind. Man kann dann für jedes Azimut eine Zustandskurve festlegen, an Hand deren der allgemeine Verlauf der unter verschiedenen Höhenwinkeln von der Schallquelle ausgehenden Strahlen in übersichtlicher Weise diskutiert werden kann. Unter den in der Atmosphäre obwaltenden Verhältnissen werden die Schallstrahlen zum Teil so stark gekrümmt, daß sie zur Erdoberfläche zurückkehren. Die Schallstrahlen bilden eine Kongruenz, die stellenweise reelle Brennflächen aufweist. Die Geometrie dieser Strahlenkongruenz, ihrer Brennflächen und Gratlinien wird sehr eingehend diskutiert. Es gelingt ferner, die Veränderlichkeit der Größe der Diskontinuität der Wellenfläche im Verlaufe der Schallausbreitung formelmäßig zu erfassen.

Für die Untersuchung der Zonen des Schweigens geht der Verfasser von einer punktförmigen Schallquelle aus, die sich an der Erdoberfläche befindet. Für diesen Spezialfall wird nun die Geometrie der Schallstrahlen an Hand der möglichen Zustandskurven ausführlich entwickelt. Es zeigt sich, daß unter den besonderen Bedingungen, die in der Erdatmosphäre vorliegen, die Wellenflächen sich ineinander verschlingen und daß es auf diese Weise dazu kommen kann, daß mehrere Wellenfronten in

gewissen Gebieten des Raumes nacheinander auftreten. Andererseits gibt es an der Erdoberfläche Gebiete, die von keinem Schallstrahl getroffen werden. Diese Erscheinung wird lediglich dadurch verursacht, daß die Schallwellen infolge des Vorhandenseins des Erdbodens in der Nähe der Schallquelle zerrissen werden. Es wird festgestellt, welcher Art die Zustandskurven sein müssen, damit Zonen des Schweigens auftreten können, ferner wird ihre allgemeine Umgrenzung angegeben.

Die Untersuchung beschränkt sich auf die Erscheinungen der Refraktion der Schallstrahlen, das Auftreten von Reflexionen wird nicht diskutiert, desgleichen wird von Beugungserscheinungen völlig abgesehen. Auch auf die Probleme wird nicht eingegangen, die sich bei der Bearbeitung des durch Sprengversuche gewonnenen Beobachtungsmaterials ergeben. P. Mildner.

L. Hopf, Relativitätstheorie als verständliche Wissenschaft. VIII u. 148 S. Berlin 1931. Julius Springer. Preis geb. RM 4.80.

Es ist dem Verfasser gelungen in dem engen Rahmen des vorliegenden Büchleins nicht nur eine allgemeinverständliche Darstellung der wichtigsten Grundgedanken der speziellen und allgemeinen Relativitätstheorie und der Stellung dieser Theorie im heutigen naturwissenschaftlichen Weltbild zu geben, sondern auch mit ganz elementaren Hilfsmitteln die mathematischen Einzelheiten der Theorie verständlich zu machen. Das Büchlein wird für jeden Außenstehenden, der der Theorie das notwendige Interesse entgegenbringt und der die Mühe nicht scheut, ganz elementaren mathematischen Überlegungen zu folgen, ein ausgezeichneter Leitfaden sein.

G. Beck.

Georges Bruhat, Professeur de l'Université de Paris. **Le Soleil.** Kl.-8°. 240 S., mit 47 Fig. und 16 Abbildungen. Paris 1931. Librairie Felix Alcan. Preis Fr. 20.—.

Monographien über die Physik der Sonne haben wir augenblicklich nicht viele. Der 4. Band des Handbuchs der Astrophysik ist — vom Preise abgesehen — in erster Linie für den Fachmann da. Viel bringt Graffs „Grundriß der Astrophysik" (Teubner, 1928) und Band V II. Hälfte, 11. Auflage des „Müller-Pouillet". Pringsheims „Physik der Sonne" (1910) ist heute naturgemäß veraltet, Mitchells „Eclipses of the sun" behandelt nur einen Teil der Probleme, so daß das kleine Werk von Bruhat auch den deutschen Physikern und Astronomen willkommen sein wird. Entstanden aus Vorlesungen an der Sorbonne gibt es einen für weite Kreise berechneten Überblick über den heutigen Stand der Sonnenphysik. Im besten Sinne „populär" geschrieben, läßt es die fachlichen Literaturzitate beiseite. Interessant und verständlich ist es, daß die Leistungen von Deslandres und seiner Schule in Paris-Meudon voll zu ihrem Rechte kommen, während in anderen Darstellungen meist die amerikanischen Arbeiten ganz das Bild beherrschen.

Die 16 Tafeln geben gute Reproduktion bekannter Bilder der Chromosphäre usw. Im übrigen ist aber das Papier, der ziemlich enge und kleine Druck usw. recht einfach, der Preis dafür dann auch nicht hoch. Deutsche Parallelerscheinungen sind oft viel glänzender in der Ausstattung, aber auch höher im Preise (Nomina, insbesondere von Verlagen, sunt odiosa). Da solche Bücher vorübergehenden Wert haben, mindestens nach 5—10 Jahren veraltet sind, kann man sich Gedanken darüber machen, ob der deutsche oder der französische Verlegerusus der richtige ist. J. Hopmann.

B. A. Keen, The Physical Properties of the Soil. 8°. VI u. 380 S., m. 93 Fig. London 1931. Longmans, Green & Co. Ganzl. 21 s.

Das Buch ist im Rahmen der „Rothamsted" Monographs on Agricultural Science" erschienen und bietet im wesentlichen eine zusammenfassende Darstellung der interessanten Rothamsteder bodenphysikalischen Arbeiten und solcher Untersuchungen fremder Forscher, welche mit diesen in engem Zusammenhang stehen. Es bringt eine überraschende Fülle wertvollen Versuchsmaterials, das bisher schwer zugänglich und wenig bekannt war, und bildet somit eine beachtliche Vorarbeit für eine Darstellung des Gesamtgebietes der Bodenphysik.

Janert.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Breslau Dr. Karl Rehorst für Chemie, an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Wolfgang Finkelnburg für Physik, an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Werner Schmidt für anorganische Chemie, an der Universität Mailand Dr. Arnaldo Corbellini für organische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Radioaktivität und Atombau an der Universität Wien Dr. Gerhard Kirsch zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent für Logik und Erkenntnistheorie an der Universität Wien Professor Dr. Rudolf Carnap zum a. o. Professor der Philosophie der Naturwissenschaften an der Deutschen Universität Prag, der a. o. Professor an der Universität Erlangen Dr. Günther Scheibe zum ord. Professor für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule München.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Frankfurt a. M. Geh. Regierungsrat Dr. Richard Wachsmuth.

Gestorben: Der a. o. Professor für Chemie der Brennstoffe und anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ernst Börnstein, der Direktor der Sternwarte von Paris Professor Dr. Guillaume Bigourdan, der Generalsekretär der Société de Chimie biologique au College de France in Paris Professor Dr. Marc Bridel, der a. o. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Hans Lindemann, der Leiter der Abteilung für organische Chemie am Bedford College Holland Crompton.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.